

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

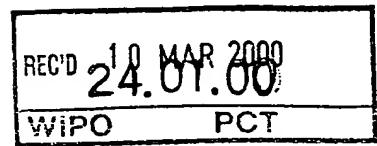
IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/646680
PCT/JPCO/00328

日本特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 5月31日

出願番号
Application Number:

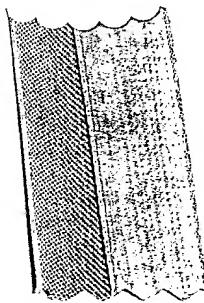
平成11年特許願第151466号

出願人
Applicant(s):

ソニー株式会社

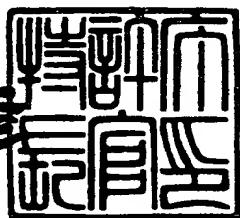
PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月25日



特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3009634

【書類名】 特許願

【整理番号】 9800919002

【提出日】 平成11年 5月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

H01L 21/20

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社

内

【氏名】 山中 英雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社

内

【氏名】 貝瀬 喜久夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100076059

【弁理士】

【氏名又は名称】 逢坂 宏

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 13843号

【出願日】 平成11年 1月22日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001775

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707812

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成膜方法及びその装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した反応種にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、基体上に所定の膜を気相成長させる成膜方法。

【請求項2】 グロー放電開始電圧以下の直流電圧を印加し、前記反応種を前記基体の側へ指向させる、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項3】 グロー放電開始電圧以下であって直流電圧に交流電圧を重畠させた電圧を印加する、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項4】 前記交流電圧を高周波電圧及び／又は低周波電圧とする、請求項3に記載した成膜方法。

【請求項5】 前記高周波電圧の周波数を1～100MHz、前記低周波電圧の周波数を1MHz以下とする、請求項4に記載した成膜方法。

【請求項6】 前記電界を形成する電圧（但し、その絶対値はグロー放電開始電圧以下である。）として、高周波交流電圧のみ、又は低周波交流電圧のみ、又は低周波交流電圧に高周波交流電圧を重畠させた電圧を印加する、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項7】 前記高周波交流電圧の周波数を1～100MHz、前記低周波交流電圧の周波数を1MHz以下とする、請求項6に記載した成膜方法。

【請求項8】 前記基体と前記電界印加用の電極との間に前記触媒体を設置する、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項9】 前記反応ガスを導出するガス供給口を前記電極に形成する、請求項8に記載した成膜方法。

【請求項10】 前記基体と反応ガス供給手段との間に前記触媒体と前記電界印加用の電極とを設置する、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項11】 前記触媒体又は前記電界印加用の電極をコイル状、ワイヤー状、メッシュ状又は多孔板状に形成する、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項12】 前記反応種に帯電防止用の荷電粒子を照射する、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項13】 前記荷電粒子として電子ビーム又はプロトンを使用する、請求項12に記載した成膜方法。

【請求項14】 前記所定の膜の気相成長後に、前記基体を成膜室外に取り出し、所定の電極間に電圧を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって前記成膜室内をクリーニングする、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項15】 前記気相成長を減圧又は常圧下で行なう、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項16】 前記触媒体を800～2000℃の範囲であってその融点未満の温度に加熱し、この加熱された触媒体により前記反応ガスの少なくとも一部を触媒反応又は熱分解反応させて生成した前記反応種を原料種として、室温～550℃に加熱した基板上に熱CVD法によって薄膜を堆積させる、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項17】 前記触媒体をそれ自体の抵抗加熱によって加熱する、請求項16に記載した成膜方法。

【請求項18】 原料ガスとして、下記の(a)～(o)のいずれかを使用する、請求項1に記載した成膜方法。

(a) 水素化ケイ素又はその誘導体

(b) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスとの混合物

(c) 水素化ケイ素又はその誘導体と、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

(d) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスと、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

(e) アルミニウム化合物ガス

(f) アルミニウム化合物ガスと、水素又は酸素を含有するガスとの混合物

(g) インジウム化合物ガス

- (h) インジウム化合物ガスと、酸素を含有するガスとの混合物
- (i) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガス
- (j) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体との混合物
- (k) チタンの塩化物と、窒素及び／又は酸素を含有するガスとの混合物
- (l) 銅化合物ガス
- (m) アルミニウム化合物ガスと、水素又は水素化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体及び／又は銅化合物ガスとの混合物
- (n) 炭化水素又はその誘導体
- (o) 炭化水素又はその誘導体と水素ガスとの混合物

【請求項19】 多結晶シリコン、単結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、化合物半導体（ガリウムーヒ素、ガリウムーリン、ガリウムーナイトライド、ガリウムーインジウムーリン等）、炭化ケイ素、シリコンーゲルマニウム等の半導体薄膜、酸化シリコン、不純物含有の酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化チタン等の絶縁性薄膜、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム等の高融点金属、銅、アルミニウム、アルミニウムシリコン合金、アルミニウムシリコンー銅合金、アルミニウムー銅合金等の金属薄膜からなる薄膜を気相成長させる、請求項18に記載した成膜方法。

【請求項20】 タングステン、トリア含有タングステン、モリブデン、白金、パラジウム、バナジウム、シリコン、アルミナ、金属を付着したセラミックス、及び炭化ケイ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料によって、前記触媒体を形成する、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項21】 原料ガスを供給する前に、前記触媒体を水素系ガス雰囲気中で加熱処理する、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項22】 シリコン半導体装置、シリコン半導体集積回路装置、シリコンーゲルマニウム半導体装置、シリコンーゲルマニウム半導体集積回路装置、化合物半導体装置、化合物半導体集積回路装置、炭化ケイ素半導体装置、炭化ケイ素半導体集積回路装置、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス表示装置、ブ

ラズマディスプレイパネル（PDP）、発光ポリマー表示装置、発光ダイオード表示装置、CCDエリア／リニアセンサ装置、MOSセンサ装置又は太陽電池装置用の薄膜を形成する、請求項1に記載した成膜方法。

【請求項23】 反応ガス供給手段と、触媒体と、この触媒体の加熱手段と、グロー放電開始電圧以下の電界を印加する電界印加手段と、成膜されるべき基体を支持するサセプタとを有する成膜装置。

【請求項24】 前記電界印加手段が、グロー放電開始電圧以下の直流電圧を印加する電源を有している、請求項23に記載した成膜装置。

【請求項25】 前記電界印加手段が、グロー放電開始電圧以下であって直流電圧に交流電圧を重畠させた電圧を印加する電源を有している、請求項23に記載した成膜装置。

【請求項26】 前記交流電圧が高周波電圧及び／又は低周波電圧である、請求項25に記載した成膜装置。

【請求項27】 前記高周波電圧の周波数が1～100MHz、前記低周波電圧の周波数が1MHz以下である、請求項26に記載した成膜装置。

【請求項28】 前記電界を形成する電圧（但し、その絶対値はグロー放電開始電圧以下である。）として、高周波交流電圧のみ、又は低周波交流電圧のみ、又は低周波交流電圧に高周波交流電圧を重畠させた電圧が印加される、請求項23に記載した成膜装置。

【請求項29】 前記高周波交流電圧の周波数が1～100MHz、前記低周波交流電圧の周波数が1MHz以下である、請求項28に記載した成膜装置。

【請求項30】 前記サセプタと前記電界印加用の電極との間に前記触媒体が設置される、請求項23に記載した成膜装置。

【請求項31】 前記反応ガスを導出するガス供給口が前記電極に形成されている、請求項30に記載した成膜装置。

【請求項32】 前記サセプタと前記反応ガス供給手段との間に前記触媒体と前記電界印加用の電極とが設置されている、請求項23に記載した成膜装置。

【請求項33】 前記触媒体又は前記電界印加用の電極がコイル状、ワイヤー状、メッシュ状又は多孔板状に形成されている、請求項23に記載した成膜裝

置。

【請求項34】 前記サセプタの近傍に荷電粒子照射手段が設置されている、請求項23に記載した成膜装置。

【請求項35】 前記荷電粒子照射手段が電子ビーム照射手段又はプロトン照射手段からなっている、請求項34に記載した成膜装置。

【請求項36】 所定の電極間に電圧を印加して成膜室内をクリーニングするためのプラズマ放電形成手段が設けられている、請求項23に記載した成膜装置。

【請求項37】 前記成膜が減圧又は常圧下で行なわれる、請求項23に記載した成膜装置。

【請求項38】 前記触媒体が800～2000℃の範囲であってその融点未満の温度に加熱され、この加熱された触媒体により前記反応ガスの少なくとも一部を触媒反応又は熱分解反応させて生成した反応種を原料種として、室温～550℃に加熱した基板上に熱CVD法によって薄膜が堆積される、請求項23に記載した成膜装置。

【請求項39】 前記触媒体がそれ自体の抵抗加熱によって加熱される、請求項38に記載した成膜装置。

【請求項40】 原料ガスとして、下記の(a)～(o)のいずれかが使用される、請求項23に記載した成膜装置。

(a) 水素化ケイ素又はその誘導体

(b) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスとの混合物

(c) 水素化ケイ素又はその誘導体と、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

(d) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスと、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

(e) アルミニウム化合物ガス

(f) アルミニウム化合物ガスと、水素又は酸素を含有するガスとの混合物

- (g) インジウム化合物ガス
- (h) インジウム化合物ガスと、酸素を含有するガスとの混合物
- (i) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガス
- (j) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体との混合物
- (k) チタンの塩化物と、窒素及び／又は酸素を含有するガスとの混合物
- (l) 銅化合物ガス
- (m) アルミニウム化合物ガスと、水素又は水素化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体及び／又は銅化合物ガスとの混合物
- (n) 炭化水素又はその誘導体
- (o) 炭化水素又はその誘導体と水素ガスとの混合物

【請求項4 1】 多結晶シリコン、単結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、化合物半導体（ガリウムーヒ素、ガリウムーリン、ガリウムーナイトライド、ガリウムーインジウムーリン等）、炭化ケイ素、シリコンーゲルマニウム等の半導体薄膜、酸化シリコン、不純物含有の酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化チタン等の絶縁性薄膜、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム等の高融点金属、銅、アルミニウム、アルミニウムーシリコン合金、アルミニウムーシリコンー銅合金、アルミニウムー銅合金等の金属薄膜からなる薄膜が気相成長される、請求項4 0に記載した成膜装置。

【請求項4 2】 タングステン、トリア含有タングステン、モリブデン、白金、パラジウム、バナジウム、シリコン、アルミナ、金属を付着したセラミックス、及び炭化ケイ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料によって、前記触媒体が形成されている、請求項2 3に記載した成膜装置。

【請求項4 3】 原料ガスを供給する前に、前記触媒体を水素系ガス雰囲気中で加熱処理するように構成された、請求項2 3に記載した成膜装置。

【請求項4 4】 シリコン半導体装置、シリコン半導体集積回路装置、シリコンーゲルマニウム半導体装置、シリコンーゲルマニウム半導体集積回路装置、化合物半導体装置、化合物半導体集積回路装置、炭化ケイ素半導体装置、炭化ケ

イ素半導体集積回路装置、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス表示装置、プラズマディスプレイパネル（PDP）、発光ポリマー表示装置、発光ダイオード表示装置、CCDエリア／リニアセンサ装置、MOSセンサ装置又は太陽電池装置用の薄膜を形成するのに用いられる、請求項23に記載した成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多結晶シリコンなどの所定の膜を気相成長させる成膜方法及びその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、基板上に形成した多結晶シリコン層をソース、ドレイン及びチャンネル領域に用いたMOSFET (Metal-oxide-semiconductor field effect transistor) である例えばMOS TFT (薄膜トランジスタ) を構成するに際し、上記多結晶シリコン層の化学的気相成長法 (CVD : Chemical vapor deposition) が採用されている。

【0003】

こうした多結晶シリコン層などを通常のCVDにより成膜する場合、気相中で原料ガスの分解で生成された反応種が基板に到達し、基板上で反応を起こすことにより、膜生成が行なわれたり、あるいは基板表面のごく近くの領域で反応し、基板上に堆積する。しかしながら、膜生成が行なわれたり、あるいは膜がエピタキシャル成長するためには、反応種が基板表面で泳動（マイグレーション）することが不可欠である。

【0004】

CVD法として知られているプラズマCVD法では、このマイグレーション又は堆積種の運動エネルギーをコントロールするために、高周波電界の作用下、プラズマポテンシャル制御を利用したり、又は低周波バイアス電界を印加する2周波法を用いている。また、イオンクラスタビーム（ICB）法では、加速電圧をコントロールしている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの成膜方法はいずれも問題点を有しており、まず、プラズマCVD法の場合は、プラズマを使用することから、次の如き欠点を有している。

【0006】

(1) プラズマ電界の不均一性、ゆらぎ、プラズマ誘起電荷等による基板上の電界不均一性が生じ、これらによってトランジスタへのダメージ、ショート等(ゲート酸化膜などのチャージアップ又は放電破壊、配線間の放電など)が発生することがある。この現象は、特に、プラズマのオン／オフ時に発生し易い傾向にある。

(2) プラズマからの発光による紫外線損傷の可能性がある。

(3) 大面積でのプラズマ放電が難しく、定在波の発生もあり、均一性が得にくい。

(4) 装置が複雑でかつ高価であり、メンテナンスが繁雑である。

【0007】

また、ICB法も、加速電極の開口を通してクラスタイオンを基板上へ導いて衝突させるため、均一性が得られ難く、大面積の成膜(大型基板への成膜)も困難である。

【0008】

一方、特開昭63-40314号公報に示された触媒CVD法は、ガラス基板のような絶縁基板上に、多結晶シリコン、窒化シリコン膜等を低温で形成し得る優れたCVD法として注目を集めている。

【0009】

触媒CVD法によれば、例えばシランガスを加熱された金属触媒体と接触させて触媒的に分解し、高エネルギーをもつ反応種、例えばラジカルなシリコン分子又は分子の集団、及びシリコン原子又は原子の集団とラジカル水素イオンを形成し、これを基板上に接触反応させて堆積させてるので、通常の熱CVD法における堆積可能温度より低い低温の領域で、しかもプラズマを用いることなしにシリコ

ン膜を大面積に堆積させることができる。

【0010】

このような触媒CVD法は、基板温度、触媒体温度、ガス圧（反応ガス流量）等の比較的少數のパラメーターで成膜をコントロールしている。これは、簡便な方法であることの証明であるが、特に堆積種の運動量を気体分子運動論でしかコントロールし得ない。つまり、マイグレーション又は堆積種の運動エネルギーは真空中の熱エネルギーのみである。また、もっぱら熱エネルギーに依存しているために、低温化する上で制約があり、耐熱性が低い例えばプラスティックフィルム基板の使用が難しく、基板材質の選択の自由度にも限度がある。しかも、堆積種の運動量のコントロールが不十分であるために、特にアスペクト比の大きいピアホール（配線間の接続用の貫通孔）に対する接続用金属の埋め込みや、段差上のステップカバレージが不十分となり易い。

【0011】

そこで、本発明の目的は、上記の触媒CVD法の特長を生かしながら、反応種（堆積種又はその前駆体及びラジカルイオン（例えば高エネルギーのシリコンイオン及びラジカル水素イオン）：以下、同様）の運動エネルギーを十二分にコントロールして、基板にダメージを与えることなしに、生成膜の基板との密着性向上、生成膜密度の向上、生成速度の向上、生成膜平滑性の向上、ピアホールなどの埋め込み性とステップカバレージの向上、基板温度の更なる低温化、生成膜のストレスコントロール等を可能とし、高品質膜を形成できる成膜方法と、この方法に用いる成膜装置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した反応種にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、基体上に所定の膜を気相成長させる成膜方法に係るものである。

【0013】

また、本発明は、反応ガス供給手段と、触媒体と、この触媒体の加熱手段と、グロー放電開始電圧以下の電界を印加する電界印加手段と、成膜されるべき基体

を支持するサセプタとを有する成膜装置も提供するものである。

【0014】

本発明の成膜方法及びその装置によれば、従来の触媒CVD法の如く反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した堆積種又はその前駆体及びラジカルイオンを基体上に堆積させるに際し、グロー放電開始電圧以下（即ち、パッシュエンの法則によるプラズマ発生電圧以下）の電界を作用させて運動エネルギーを与えてるので、次に示すような顕著な作用効果が得られる。

【0015】

(1) 堆積種又はその前駆体及びラジカルイオンに対し、触媒体の触媒作用とその熱エネルギーに加えて上記電圧による加速電界を与えるため、運動エネルギーが大きくなつて基体上に効率良く導けると共に、基体上での泳動及び生成過程の膜中での拡散が十分となる。従つて、従来の触媒CVD法に比べて、触媒体で生成された反応種の運動エネルギーを電界で独立してコントロールできるため、生成膜の基体との密着性向上、生成膜密度の向上、生成膜均一性又は平滑性の向上、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレージの向上、基体温度の更なる低温化、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜（例えばバルクに近い物性のシリコン膜や金属膜）が実現する。

(2) プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスの生成膜が得られる。

(3) 触媒体で生成された反応種を電界で独立してコントロールし、効率良く基体上に堆積できるので、反応ガスの利用効率が高く、生成速度を早め、コストダウンを図れる。

(4) プラズマCVD法に比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。この場合、減圧下又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タイプよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。

(5) 常圧タイプでも上記の電界を加えるので、密度、均一性、密着性のよい高品質膜が得られる。この場合も、減圧タイプよりも常圧タイプの方がスループットが大であり、生産性が高く、コストダウンが可能である。

(6) 基体温度を低温化しても反応種の運動エネルギーが大きいために、目的

とする良質の膜が得られることから、基体温度を更に低温化でき、従って大型で安価な絶縁基板（ガラス基板、耐熱性樹脂基板等）を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の成膜方法及びその装置においては、前記電界として、グロー放電開始電圧以下の直流電圧（即ち、パッシエンの法則により決まるプラズマ発生電圧以下、例えば1kV以下、数10V以上）を印加し、前記反応種を前記基体の側へ指向させることが望ましい。

【0017】

そして、前記電界として、グロー放電開始電圧以下であって直流電圧（DC）に交流電圧を重畠させた電圧（即ち、パッシエンの法則により決まるプラズマ発生電圧以下、例えば1kV以下、数10V以上）を印加すると、直流電圧に重畠させた交流電圧により微妙な電界変化での運動エネルギーを反応種に与えることができるため、上記した作用効果に加えて、複雑な形状を有する基体表面（凹凸段差や高アスペクト比のピアホール等）にステップカバレージが良く、均一で密着性及び密度の高い膜を形成できる。これと同様の作用効果は、前記電界を形成する電圧（但し、その絶対値はグロー放電開始電圧以下である。）として、高周波交流電圧のみ、又は低周波交流電圧のみ、又は低周波交流電圧に高周波交流電圧を重畠させた電圧を印加するときにも得られる。

【0018】

上記の場合、前記交流電圧を高周波電圧（RF）及び／又は低周波電圧（AC）としてよいが、高周波電圧の周波数を1～100MHz、低周波電圧の周波数を1MHz以下とするのがよい。

【0019】

電界印加は、電極に正極電位、サセプタ（基板）に負極（又はアース）電位を印加する方法、又は、電極にアース電位、サセプタ（基板）に負極電位を印加する方法のいずれでもよい。これは、装置構造、電源の種類、バイアス効果等に応じて決めればよい。

【0020】

本発明の成膜方法及びその装置においては、前記基体又は前記サセプタと前記電界印加用の電極との間に前記触媒体を設置することができる。この場合、前記反応ガスを導出するガス供給口を前記電極に形成するのがよい。

【0021】

また、前記基体又は前記サセプタと前記反応ガス供給手段との間に前記触媒体と前記電界印加用の電極とを設置してよい。この電極は高耐熱性材料、例えば触媒体と同じか、またはそれ以上の融点をもつ材料で形成されるのが望ましい（以下、同様）。

【0022】

前記触媒体又は前記電界印加用の電極はコイル状、ワイヤー状、メッシュ状又は多孔板状に形成してよく、またガス流に沿って複数個又は複数枚配設してよい。これによってガス流を効果的に形成しつつ、触媒体とガスとの接触面積を増大させ、触媒反応を十分に生ぜしめることができる。ガス流に沿って複数個又は複数枚配設する場合は、互いに同じ材質又は互いに異なる材質の触媒体又は電極としてもよい。又、複数個又は複数枚配設した触媒体のそれぞれに互いに異なる電界、例えばDCとAC/DC、DCとRF/DC、AC/DCとRF/DCを印加して、独立してコントロールしてもよい。

【0023】

また、成膜時又は成膜中に前記触媒体の触媒作用で反応ガス中にイオンが発生し、これにより基体がチャージアップして膜又はデバイスの性能を劣化させることがある。これを防止するために、前記反応種に荷電粒子（電子ビーム又はプロトンなど、特に電子ビーム）を照射してイオンを中和することが望ましい。即ち、前記サセプタの近傍に荷電粒子照射手段が設置されているのがよい。

【0024】

そして、前記所定の膜の気相成長後に、前記基体を成膜室外に取り出し、所定の電極間（例えば前記のサセプタと対向電極との間）に電圧を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって前記成膜室内をクリーニングすること（反応ガスはCF₄、C₂F₆など）によって、気相成長時に成膜室内の内壁面や各構成部

材に付着した異物をエッチング除去することができる。これは、気相成長を行なう成膜装置をそのまま用いて実現することができるので、成膜室外へ構成部材を取り出してクリーニングする必要がない。また、前記触媒体も同時にクリーニングできるが、成膜室外へ取り出して別途クリーニングしてもよい。

【0025】

本発明に基づく触媒CVD法による上記の気相成長は、具体的には、前記触媒体を800～2000℃の範囲であってその融点未満の温度に加熱し（例えば触媒体に通電してそれ自体の抵抗加熱によって加熱し）、この加熱された触媒体により前記反応ガスの少なくとも一部を触媒反応又は熱分解反応させて生成した前記反応種を原料種として、室温～550℃に加熱した基板上に熱CVD法によつて薄膜を堆積させるものである。

【0026】

ここで、触媒体の加熱温度が800℃未満であると、反応ガスの触媒反応又は熱分解反応が不十分となって堆積速度が低下し易く、また2000℃を超えると触媒体の構成材料が堆積膜中に混入して膜の電気的特性を阻害し、膜質低下を生じ、また、触媒体の融点以上の加熱は、その形態安定性が失われるので、回避するのがよい。触媒体の加熱温度は、その構成材料の融点未満であって1100℃～1800℃であるのが好ましい。

【0027】

また、基板温度は、室温～550℃が好ましく、より好ましくは200～300℃とすれば、効率的で高品質の成膜を行なえる。基板温度が550℃を超えると、安価なほうけい酸ガラス、アルミノけい酸ガラスが使用できなくなり、また集積回路用のパッシバーション膜を成膜するときには、熱の影響によって不純物のドーピング濃度分布が変化し易くなる。

【0028】

通常の熱CVD法でポリシリコン膜を形成する場合には、基板温度を約600～900℃とする必要があるが、本発明に基づく成膜では、プラズマや光励起を必要とせずに、上記のような低温での熱CVDが可能となることが極めて有利である。本発明に基づく触媒CVD時の基板温度が上記したように低いため、基板

、例えばガラス基板として、歪点が470～670℃と低いほうけい酸ガラスやアルミノけい酸ガラス等のガラスを用いることができる。これは、安価で、薄板化が容易であり、大型化（1m² 口以上）が可能であり、また長尺ロール化されたガラス板を作製できる。例えば、長尺ロール化ガラス板上に、上記手法を用いて、薄膜を連続して又は非連続に作製することができる。

【0029】

本発明による気相成長に使用する原料ガス（これは前記反応ガスの成分である。）は、下記の（a）～（o）のいずれかであってよい。

- （a）水素化ケイ素又はその誘導体
- （b）水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスとの混合物
- （c）水素化ケイ素又はその誘導体と、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物
- （d）水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスと、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物
- （e）アルミニウム化合物ガス
- （f）アルミニウム化合物ガスと、水素又は酸素を含有するガスとの混合物
- （g）インジウム化合物ガス
- （h）インジウム化合物ガスと、酸素を含有するガスとの混合物
- （i）高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガス
- （j）高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体との混合物
- （k）チタンの塩化物と、窒素及び／又は酸素を含有するガスとの混合物
- （l）銅化合物ガス
- （m）アルミニウム化合物ガスと、水素又は水素化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体及び／又は銅化合物ガスとの混合物
- （n）炭化水素又はその誘導体
- （o）炭化水素又はその誘導体と水素ガスとの混合物

【0030】

上記の如き原料ガスを使用することによって、多結晶シリコン、単結晶シリコン、アモルファスシリコン、微結晶シリコン、化合物半導体（ガリウムーヒ素、ガリウムーリン、ガリウムーインジウムーリン、ガリウムーナイトライド等）、炭化ケイ素、シリコンーゲルマニウム等の半導体薄膜、酸化シリコン、リンシリケートガラス（PSG）、ボロンシリケートガラス（BSG）、ボロンリンシリケートガラス（BPSG）等の不純物含有の酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、酸化チタン、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化インジウム等の絶縁性薄膜、タングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム等の高融点金属、銅、アルミニウム、アルミニウムーシリコン合金、アルミニウムーシリコンー銅合金、アルミニウムー銅合金等の金属薄膜からなる薄膜を気相成長させることができる。

【0031】

また、タングステン、トリア含有タングステン、モリブデン、白金、パラジウム、バナジウム、シリコン、アルミナ、金属を付着したセラミックス、及び炭化ケイ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料によって、前記触媒体を形成することができる。

【0032】

そして、前記原料ガスを供給する前に、前記触媒体を水素系ガス雰囲気中で加熱処理することが望ましい。これは、原料ガスの供給前に触媒体を加熱すると、触媒体の構成材料が放出され、これが成膜された膜中に混入することがあるが、触媒体を水素系ガス雰囲気中で加熱することによってそのような混入を解消することができる。従って、成膜室内を水素系ガスで充たした状態で触媒体を加熱し、次いで水素系ガスをキャリアガスとして原料ガス（いわゆる反応ガス）を供給することがよい。

【0033】

本発明は、シリコン半導体装置、シリコン半導体集積回路装置、シリコンーゲルマニウム半導体装置、シリコンーゲルマニウム半導体集積回路装置、化合物半導体装置、化合物半導体集積回路装置、炭化ケイ素半導体装置、炭化ケイ素半導

体集積回路装置、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス表示装置、プラズマディスプレイパネル（PDP）、発光ポリマー表示装置、発光ダイオード表示装置、CCDエリア／リニアセンサ装置、MOSセンサ装置又は太陽電池装置用の薄膜を形成するのに好適である。

【0034】

次に、本発明を好ましい実施の形態について更に詳細に説明する。

【0035】

第1の実施の形態

図1～図10について、本発明の第1の実施の形態を説明する。

【0036】

<DCバイアス触媒CVD法とその装置>

本実施の形態では、触媒CVD法に基づいて、水素系キャリアガスとシランガス等の原料ガスとからなる反応ガスを加熱されたタンゲステン等の触媒体に接触させ、これによって生成したラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンにグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させるに際し、基板と対向電極との間にグロー放電開始電圧以下の直流電圧（パッシエンの法則で決まる直流電圧、例えば、1kV以下の電圧）を印加し、前記ラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンを基板の側へ指向させる。以下、本実施の形態によるCVD法をDCバイアス触媒CVD法と称する。

【0037】

このDCバイアス触媒CVD法は、図1～図3に示す如き成膜装置を用いて実施される。

【0038】

この成膜装置（DCバイアス触媒CVD装置）によれば、水素系キャリアガスと水素化ケイ素（例えばモノシラン）等の原料ガス40（及び必要に応じてB₂H₆やPH₃などのドーピングガスも含む。）で構成される反応ガスは、供給導管41からシャワーヘッド42の供給口43を通して成膜室44へ導入される。成膜室44の内部には、ガラス等の基板1を支持するためのサセプタ45と、耐

熱性の良い（望ましくは触媒体46と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質の）シャワー・ヘッド42と、コイル状のタングステン等の触媒体46と、更には開閉可能なシャッター47とがそれぞれ配されている。なお、サセプタ45と成膜室44との間には磁気シール52が施されている。また、成膜室44は前工程を行なう前室53に後続され、ターボ分子ポンプ54等でバルブ55を介して排気される。

【0039】

そして、基板1はサセプタ45内のヒーター線51等の加熱手段で加熱され、また触媒体46は例えば抵抗線として融点以下（特に800～2000℃、タングステンの場合は約1600～1700℃）に加熱されて活性化される。触媒体46の両端子は直流又は交流の触媒体電源48に接続され、この電源からの通電により所定温度に加熱される。また、シャワー・ヘッド42は加速電極として、導管41を介して可変の直流電源（1kV以下、例えば500V）49の正極側に接続され、負極側のサセプタ45（従って、基板1）との間に1kV以下の直流バイアス電圧が印加されるようになっている。

【0040】

このDCバイアス触媒CVD法を実施するには、成膜室44内の真空中度を $10^{-6} \sim 10^{-8}$ Torrとし、例えば水素系キャリアガス100～200SCCM（Standard cc per minute：以下、同様）を供給して、触媒体を所定温度に加熱して活性化した後に、水素化ケイ素（例えばモノシリコン）ガス1～20SCCM（及び必要に応じてB₂H₆や、PH₃等のドーピングガスも適量含む。）からなる反応ガス40を供給導管41からシャワー・ヘッド42の供給口43を通して導入して、ガス圧を $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Torr、例えば 10^{-2} Torrとする。ここで、水素系キャリアガスは、水素、水素+アルゴン、水素+ヘリウム、水素+ネオン、水素+キセノン、水素+クリプトン等の、水素に不活性ガスを適量混合させたガスであれば、いずれでもよい（以下、同様）。尚、原料ガスの種類によっては、必ずしも水素系キャリアガスは必要ではない。即ち、水素系キャリアガスなしでシランのみの触媒反応でポリSiを成膜する方法（Hot Wire法と称されている。）が知られており、この方法にも本発明が適用可能ためである。

【0041】

反応ガス40の少なくとも一部は触媒体46と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコン等のイオン、ラジカル等の反応種の集団（即ち、堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオン）を形成する。こうして生成したイオン、ラジカル等の反応種50にグロー放電開始電圧（約1kV）以下、例えば500Vの直流電源49による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板1の側へ指向させて、室温～550℃（例えば200～300℃）に保持された基板1上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させる。

【0042】

こうして、プラズマを発生することなく、反応種に対し、触媒体46の触媒作用とその熱エネルギーに直流電界による加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを与えるので、反応ガスを効率良く反応種に変えて、直流電界により基板1上に均一に熱CVDで堆積することができる。この堆積種56は基板1上で泳動し、薄膜中で拡散するので、緻密でステップカバレージの良い平坦かつ均一な薄膜を形成できる。

【0043】

従って、本実施の形態によるDCバイアス触媒CVDは、従来の触媒CVDのコントロールファクタである基板温度、触媒体温度、ガス圧（反応ガス流量）、原料ガス種類等に比べ、独立した任意の直流電界で薄膜生成をコントロールすることを追加するのが特長である。このため、生成膜の基板との密着性をはじめ、生成膜密度、生成膜均一性又は平滑性、ピアホールなどへの埋め込み性とステップカバレージを向上させ、基板温度を一層低温化し、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜（例えばバルクに近い物性のシリコン膜や金属膜）が得られる。しかも、触媒体46で生成された反応種を直流電界で独立してコントロールし、効率良く基板上に堆積できるので、反応ガスの利用効率が高く、生成速度を早め、生産性向上と反応ガス削減によるコストダウンを図れる。

【0044】

また、基板温度を低温化しても堆積種の運動エネルギーが大きいために、目的

とする良質の膜が得られることから、基板温度を上記のように更に低温化でき、大型で安価な絶縁基板（ほうけい酸ガラス、アルミノけい酸ガラス等のガラス基板、ポリイミド等の耐熱性樹脂基板等）を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。しかも、上記した反応種の加速のための電極として、反応ガス供給用のシャワーヘッド42を兼用できるので、構造が簡略となる。

【0045】

また、勿論のことであるが、プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスの生成膜が得られると共に、プラズマCVD法に比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。

【0046】

この場合、減圧下（例えば $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Torr）又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タイプよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。そして、常圧タイプでも上記の電界を加えるので、密度、均一性、密着性のよい高品質膜が得られる。この場合も、減圧タイプよりも常圧タイプの方がスループットが大であり、生産性が高く、コストダウンが可能である。

【0047】

減圧タイプの場合は、直流電圧はガス圧（反応ガス流量）や原料ガス種類等によって左右されるが、いずれにしても、グロー放電開始電圧以下の任意の電圧に調整する必要がある。常圧タイプの場合は、放電はしないが、原料ガス及び反応種の流れが膜厚及び膜質に悪影響を及ぼさないように、基板上に排ガス流が接しないように排気を調整することが望ましい。

【0048】

上記のCVDにおいて、触媒体46による副射熱のために、基板温度は上昇するが、上記したように、必要に応じて基板加熱用ヒーター51を設置してよい。また、触媒体46はコイル状（これ以外にメッシュ、ワイヤー、多孔板状もよい。）としているが、更にガス流方向に複数段（例えば2～3段）として、ガスとの接触面積を増やすのがよい。なお、このCVDにおいて、基板1をサセプタ45の下面においてシャワーヘッド42の上方に配しているので、成膜室44内で生じたパーティクルが落下して基板1又はその上の膜に付着することがない。

【0049】

更に、本実施の形態において、上記のDCバイアス触媒CVDを行なった後に、図4に示すように、基板1を成膜室44外に取り出し、 CF_4 、 C_2F_6 等の反応ガス57を導入し（真圧度は 10^{-2} ～数Torr）、基板1のサセプタ45と対向電極であるシャワーヘッド42との間に高周波電圧58（又は直流電圧）を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって成膜室44内をクリーニングすることができる。この場合のプラズマ発生電圧は1kV以上、特に数kV～数10kV、例えば10kVとする。

【0050】

即ち、気相成長時に成膜室44内の内壁面やサセプタ45、シャワーヘッド42、シャッター47、更には触媒体46等の各構成部材に付着した異物をエッチング除去することができる。これは、気相成長を行なう成膜装置をそのまま用いて実現することができるので、成膜室44外へ構成部材を取り出してクリーニングする必要がない。なお、触媒体46も同時にクリーニングできる（但し、触媒体電源48はオフとする。）が、成膜室44外へ取り出して別途クリーニングしてもよい。

【0051】

<MOS TFTの製造>

次に、本実施の形態によるDCバイアス触媒CVD法を用いたMOS TFTの製造例を示す。

【0052】

図1～図3に示した成膜装置を用い、まず、図5の(1)に示すように、石英ガラス、結晶化ガラスなどの耐熱性絶縁基板1（歪点約800～1400°C、厚さ50ミクロン～数mm）の一主面に、上述したDCバイアス触媒CVD法（基板温度は室温～550°C、例えば200～300°C、ガス圧は 10^{-1} ～ 10^{-3} Torr、例えば 10^{-2} Torr）によって、多結晶シリコン膜7を数μm～0.005μm（例えば0.1μm）の厚みに成長させる。

【0053】

この場合、成膜室44内の真圧度を 10^{-6} ～ 10^{-8} Torrとし、例えば水素

系キャリアガス100~200SCCMを供給して、触媒体を所定温度に加熱して活性化した後に、水素化ケイ素（例えばモノシラン）ガス1~20SCCM（及び必要に応じてB₂H₆や、PH₃などのドーピングガスも適量含む。）からなる反応ガス40を供給導管41からシャワーヘッド42の供給口43を通して導入して、ガス圧を10⁻¹~10⁻³Torr、例えば10⁻²Torrとする。この水素系キャリアガスは、水素、水素+アルゴン、水素+ネオン、水素+ヘリウム、水素+キセノン、水素+クリプトン等のいずれでもよい。

【0054】

基板1は、サセプタ45内のヒーター線51で室温~550℃（例えば200~300℃）に加熱し、また触媒体46は水素系キャリアガス中に於いて例えば抵抗線として融点以下（特に800~2000℃、例えばタンゲステン線を約1650℃）に加熱して活性化する。反応ガス40を加熱されたタンゲステン等の触媒体46に接触させ、シャッター47を開ける。

【0055】

反応ガス40の少なくとも一部は触媒体46と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコンイオン、ラジカル水素イオンの集団（即ち、ラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオン）を形成する。こうして、生成したイオン、ラジカル等の反応種50にグロー放電開始電圧以下、例えば500Vの直流電源49による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板1の側へ指向させて、室温~550℃（例えば200~300℃）に保持された基板1上に多結晶シリコン膜7を気相成長させる。

【0056】

こうして、厚さが例えば0.1μm程度の多結晶シリコン膜7を堆積させる。この堆積時間は成長させる層厚から求め、また成長終了後は原料ガス供給をストップさせ、触媒体を降温させた後に水素系キャリアガスをストップし、大気圧にもどして基板1を取り出す。この時、触媒体の酸化劣化を防止する為に、触媒体を昇温、降温する間に、水素系キャリアガス雰囲気とすることが重要である。

【0057】

そして次に、多結晶シリコン層7をチャンネル領域とするMOSトランジスタ(TFT)の作製を行なう。

【0058】

即ち、図5の(2)に示すように、例えば、熱酸化処理(950℃)、又はヘリウムガス希釈の酸素ガス及びモノシランガス供給下での上記と同様のDCバイアス触媒CVD法によって多結晶シリコン膜7の表面に厚さ例えば350Åのゲート酸化膜8を形成する。DCバイアス触媒CVD法でゲート酸化膜8を形成する場合、基板温度及び触媒体温度、直流バイアス電圧は上記したものと同様であるが、ヘリウムガス希釈酸素ガス流量は1~2SCCM、モノシランガス流量は20SCCM、水素系キャリアガスは150SCCMとしてよい。

【0059】

次いで、図5の(3)に示すように、NチャンネルMOSトランジスタ用のチャンネル領域の不純物濃度制御のために、PチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト9でマスクし、P型不純物イオン(例えばB⁺)10を例えば30kVで 2.7×10^{11} atoms/cm²のドーズ量で打込み、多結晶シリコン膜7の導電型をP型化した多結晶シリコン層11とする。

【0060】

次いで、図5の(4)に示すように、PチャンネルMOSトランジスタ用のチャンネル領域の不純物濃度制御のために、今度はNチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト12でマスクし、N型不純物イオン(例えばP⁺)13を例えば20kVで 1×10^{11} atoms/cm²のドーズ量で打込み、多結晶シリコン膜7のP型を補償した多結晶シリコン層14とする。

【0061】

次いで、図6の(5)に示すように、ゲート電極材料としてのリンドープ多結晶シリコン膜15を例えば2~20SCCMのPH₃及び20SCCMのモノシランガスの供給下での上記と同様のDCバイアス触媒CVD法(基板温度200~300℃)によって厚さ例えば4000Åに堆積させる。

【0062】

次いで、図6の(6)に示すように、フォトレジスト16を所定パターンに形成し、これをマスクにして多結晶シリコン膜15をゲート電極形状にパターニングし、更に、フォトレジスト16の除去後に図6の(7)に示すように、例えば900°Cで60分間、O₂中での酸化処理でゲート多結晶シリコン膜15の表面に酸化膜17を形成する。

【0063】

次いで、図6の(8)に示すように、PチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト18でマスクし、N型不純物である例えばAs⁺イオン19を例えば50kVで 5×10^{15} atoms/cm²のドーズ量でイオン注入し、950°Cで5分間、N₂中でのアニールによって、NチャンネルMOSトランジスタのN⁺型ソース領域20及びドレイン領域21をそれぞれ形成する。

【0064】

次いで、図7の(9)に示すように、NチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト22でマスクし、P型不純物である例えばB⁺イオン23を例えば30kVで 5×10^{15} atoms/cm²のドーズ量でイオン注入し、950°Cで5分間、N₂中でのアニールによって、PチャンネルMOSトランジスタのP⁺型ソース領域24及びドレイン領域25をそれぞれ形成する。

【0065】

次いで、図7の(10)に示すように、全面に上記したと同様のDCバイアス触媒CVD法によって、水素系キャリアガス150SCCMを共通として、1~2SCCMのヘリウムガス希釈のO₂、15~20SCCMのSiH₄供給下でSiO₂膜26を例えば200°Cで500Åの厚みに、50~60SCCMのNH₃、15~20SCCMのSiH₄供給下でSiN膜27を例えば200°Cで2000Åの厚みに積層し、更に、1~20SCCMのB₂H₆、1~20SCCMのPH₃、1~2SCCMのヘリウム希釈のO₂、15~20SCCMのSiH₄供給下でボロン及びリンドープドシリケートガラス(BPSG)膜28をリフロー膜として例えば200°Cで6000Åの厚みに形成し、このBPSG膜28を例えば900°CのN₂中でリフローする。

【0066】

次いで、図7の(11)に示すように、上記の絶縁膜の所定位置にコンタクト窓開けを行い、各コンタクトホールを含む全面にアルミニウムなどの電極材料をスパッタ法等で150°Cで1μmの厚みに堆積し、これをパターニングして、PチャンネルMOS TFT及びNチャンネルMOS TFTのそれぞれのソース又はドレイン電極29(S又はD)とゲート取出し電極又は配線30(G)を形成し、トップゲート型の各MOSトランジスタを形成する。尚、この時に、本発明のDCバイアス触媒CVD法により、アルミニウムを形成してもよいことは言うまでもない。

【0067】

<LCDの製造>

次に、本実施の形態によるDCバイアス触媒CVD法を用いた液晶表示装置(LCD)の製造例を示す。

【0068】

図1～図3に示した成膜装置を用い、まず、図8の(1)に示すように、画素部及び周辺回路部において、石英ガラス、結晶化ガラスなどの耐熱性絶縁基板1(歪点約800～1400°C、厚さ50ミクロン～数mm)の一主面に、上述したDCバイアス触媒CVD法(基板温度は室温～550°C、例えば400°C、ガス圧は 10^{-1} ～ 10^{-3} Torr、例えば 10^{-2} Torr)によって、多結晶シリコン膜67を数μm～0.005μm(例えば0.1μm)の厚みに成長させる。

【0069】

この場合、成膜室44内の真空度を 10^{-6} ～ 10^{-8} Torrとし、例えば水素系キャリアガス100～200SCCMを供給して、触媒体を所定温度に加熱して活性化した後に、水素化ケイ素(例えばモノシラン)ガス1～20SCCM(及び必要に応じてB₂H₆や、PH₃などのドーピングガスも適量含む。)からなる反応ガス40を供給導管41からシャワーヘッド42の供給口43を通して導入して、ガス圧を 10^{-1} ～ 10^{-3} Torr、例えば 10^{-2} Torrとする。この水素系キャリアガスは、水素、水素+アルゴン、水素+ネオン、水素+ヘリウ

ム、水素+キセノン、水素+クリプトン等のいずれでもよい。

【0070】

基板1は、サセプタ45内のヒーター線51で室温～550℃（例えば200～300℃）に加熱し、また触媒体46は水素系キャリアガス中に於いて例えば抵抗線として融点以下（特に800～2000℃、例えばタンゲステン線を約1650℃）に加熱して活性化する。反応ガス40を加熱されたタンゲステン等の触媒体46に接触させ、シャッター47を開ける。

【0071】

反応ガス40の少なくとも一部は触媒体46と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコンイオン、ラジカルの反応種の集団（即ち、ラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオン）を形成する。こうして、生成したイオン、ラジカル等の反応種50にグロー放電開始電圧以下、例えば500Vの直流電源49による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板1の側へ指向させて、室温～550℃（例えば200～300℃）に保持された基板1上に多結晶シリコン膜67を気相成長させる。

【0072】

こうして、厚さが例えば0.1μm程度の多結晶シリコン膜67を堆積させる。この堆積時間は成長させる層厚から求め、また成長終了後は原料ガス供給をストップさせ、触媒体を降温させた後に水素系キャリアガスをストップし、大気圧にもどして基板1を取り出す。この時、触媒体の酸化劣化を防止する為に、触媒体を昇温、降温する間に、水素系キャリアガス雰囲気とすることが重要である。

【0073】

次いで、図8の(2)に示すように、フォトレジストマスクを用いて多結晶シリコン膜67をパターニングし、各部のトランジスタ活性層を形成する。

【0074】

次いで、図8の(3)に示すように、例えば、熱酸化処理(950℃)、又はヘリウム希釈酸素ガス及びモノシランガス供給下での上記と同様のDCバイアス触媒CVD法によって多結晶シリコン膜67の表面に厚さ例えば350Åのゲー

ト酸化膜68を形成する。DCバイアス触媒CVD法でゲート酸化膜68を形成する場合、基板温度及び触媒体温度、直流バイアス電圧は上記したものと同様であるが、酸素ガス流量は1~2SCCM、モノシランガス流量は15~20SCCM、水素系キャリアガスは150SCCMとしてよい。

【0075】

次いで、トランジスタ活性層67のチャンネル領域の不純物濃度制御のために前記と同様のB⁺又はP⁺等の所定の不純物のイオン注入を行なった後、図8の(4)に示すように、ゲート電極材料として、例えばアルミニウムをスパッタリングで厚さ例えば4000Åに堆積させるか、或いは、リンドープド多結晶シリコン膜を例えば水素系キャリアガス150SCCM、2~20SCCMのPH₃及び20SCCMのモノシランガスの供給下での上記と同様のDCバイアス触媒CVD法(基板温度200~300℃)によって厚さ例えば4000Åに堆積させる。そして、フォトレジストマスクを用いて、ゲート電極材料層をゲート電極75の形状にパターニングする。なお、フォトレジストマスクの除去後に、例えば900℃で60分間、O₂中での酸化処理でゲート多結晶シリコン膜75の表面に酸化膜を形成してよい。

【0076】

次いで、図9の(5)に示すように、PチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト78でマスクし、N型不純物である例えばAs⁺(又はP⁺)イオン79を例えば50kVで 1×10^{15} atoms/cm²のドーズ量でイオン注入し、950℃で5分間、N₂中でのアニールによって、NチャンネルMOSトランジスタのN⁺型ソース領域80及びドレイン領域81をそれぞれ形成する。

【0077】

次いで、図9の(6)に示すように、NチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト82でマスクし、P型不純物である例えばB⁺イオン83を例えば30kVで 1×10^{15} atoms/cm²のドーズ量でイオン注入し、950℃で5分間、N₂中でのアニールによって、PチャンネルMOSトランジスタのP⁺型ソース領域84及びドレイン領域85をそれぞれ形成する。

【0078】

次いで、図9の(7)に示すように、全面に上記したと同様のDCバイアス触媒CVD法によって、水素系キャリアガス150SCCMを共通として、1~2SCCMのHe希釈O₂、15~20SCCMのSiH₄供給下でSiO₂膜を例えば200°Cで500Åの厚みに、50~60SCCMのNH₃、15~20SCCMのSiH₄供給下でSiN膜を例えば200°Cで2000Åの厚みに積層し、更に、1~20SCCMのB₂H₆、1~20SCCMのPH₃、1~2SCCMのHe希釈O₂、15~20SCCMのSiH₄供給下でボロン及びシリンドープドシリケートガラス(BPSG)膜をリフロー膜として例えば200°Cで6000Åの厚みに形成し、このBPSG膜を例えば900°CのN₂中でリフローする。これらの絶縁膜の積層によって層間絶縁膜86を形成する。なお、このような層間絶縁膜は、上記とは別の通常の方法で形成してもよい。

【0079】

次いで、図10の(8)に示すように、上記の絶縁膜86の所定位置にコンタクト窓開けを行い、各コンタクトホールを含む全面にアルミニウムなどの電極材料をスパッタ法等で150°Cで1μmの厚みに堆積し、これをパターニングして、画素部のNチャンネルMOS TFTのソース電極87、周辺回路部のPチャンネルMOS TFT及びNチャンネルMOS TFTのソース電極88、90とドレイン電極89、91をそれぞれ形成する。尚、この時に、本発明のDCバイアス触媒CVD法によりアルミニウムを形成してもよいことは言うまでもない。

【0080】

次いで、表面上にSiO₂等の層間絶縁膜92をCVD法で形成した後、図10の(9)に示すように、画素部において層間絶縁膜92及び86にコンタクトホールを開け、例えばITO(Indium tin oxide:インジウム酸化物にスズをドープした透明電極材料)を真空蒸着法等で全面に堆積させ、パターニングしてドレイン領域81に接続された透明画素電極93を形成する。こうして、透過型のLCDを作製することができる。なお、上記した工程は、反射型のLCDの製造にも同様に適用可能である。

【0081】

第2の実施の形態

図11について、本発明の第2の実施の形態を説明する。

【0082】

本実施の形態では、上述した第1の実施の形態のDCバイアス触媒CVD法及びその装置において、図11に示すように、基板1又はサセプタ45の近傍に荷電粒子又はイオン（例えばエレクトロン）シャワー100を配設していることが特徴的である。従って、上述した第1の実施の形態による作用効果に加えて、次の優れた作用効果が得られる。

【0083】

即ち、上述した多結晶シリコン膜等の成膜時又は成膜中に触媒体46の触媒作用で反応ガス中に高いエネルギーをもつラジカルな堆積種又はその前駆体とイオン等が発生し、これにより基板1がチャージアップして成膜ムラを生じ、膜又はデバイスの性能を劣化させることがあるが、例えば上記のエレクトロンシャワー100から上記イオン等に直流電界によって指向性と集中性を有する電子を照射することによって基板1上のチャージを中和し、そのチャージアップを十分に防止することができる。特に、基板1が絶縁物からなっていると、電荷を蓄積し易いため、エレクトロンシャワー100の使用は効果的である。

【0084】

第3の実施の形態

図12について、本発明の第3の実施の形態を説明する。

【0085】

本実施の形態では、上述した第1の実施の形態のDCバイアス触媒CVD法及びその装置において、図12に示すように、反応種を加速するための電極を基板1と触媒体46との間に配されたメッシュ電極101としていることが特徴的である。

【0086】

即ち、基板1と触媒体46との間に、ガス通過孔101cを有する複数のメッシュ電極101aと101bとを配し、これらの間に1kV以下のDC電圧49

を印加して、上述したと同様に、触媒体46による反応ガスの分解で生成した反応種に基板1の方向への運動エネルギーを付与している。従って、上述した第1の実施の形態と同様の作用効果に加えて、予め設計、加工した加速電極をメッシュ電極101として基板1と触媒体46との間の隙間に容易に挿入でき、また、加速電極を加速効率を高める形状に予め加工した後に配設することができる。なお、メッシュ電極101とシャワーヘッド42は共に、耐熱性の良い（望ましくは触媒体46と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質）からなっているのがよい。

【0087】

第4の実施の形態

図13について、本発明の第4の実施の形態を説明する。

【0088】

本実施の形態では、上述した第3の実施の形態と比べ、加速用の一方のメッシュ電極101aを触媒体46とシャワーヘッド42との間に、加速用の他方のメッシュ電極101bを基板1と触媒体46との間にそれぞれ配置している点が異なっている。

【0089】

従って、本実施例では、上記メッシュ電極101aと101bとが触媒体46の両側に存在していることから、生成した反応種を基板1の方へより指向させ易いものと考えられる。メッシュ電極101a及び101bは、シャワーヘッド42と共に、触媒体46と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質の高耐熱性材料で形成されていることが望ましい。

【0090】

第5の実施の形態

図14について、本発明の第5の実施の形態を説明する。

【0091】

本実施の形態では、上述した加速電極101の形状を図14(A)の多孔板状、図14(B)のメッシュ状とし、ガス流を妨げることなしに効率良く加速作用を發揮させている。このような形状は、触媒体46についても同様に適用できる

ものである。

【0092】

第6の実施の形態

図15について、本発明の第6の実施の形態を説明する。

【0093】

本実施の形態では、上述した第1の実施の形態のDCバイアス触媒CVD装置を常圧下で操作する場合において、ガス流が基板1上の膜に接触しないように、例えばサセプタ45に通気孔102を形成し、基板1の周辺域から排ガス103を上方へ導き、排気口（図示せず）へと流動させている。

【0094】

従って、常圧で操作しても、基板1上には汚染のない高品質の膜を成膜することができる。また、常圧タイプであることから、装置構成がシンプルとなり、スループットも向上する。

【0095】

第7の実施の形態

図16～図20について、本発明の第7の実施の形態を説明する。

【0096】

上述した各実施の形態では、基板1をシャワーヘッド42の上方に配したが、本実施の形態では、図16に示すように、基板1をシャワーヘッド42の下方に配している点のみが異なり、他の構成や、操作方法は同様である。従って、基本的には、上述した第1の実施の形態と同様の作用効果が得られる。

【0097】

具体的な構成例としては、常圧タイプが挙げられ、まず図17に示すように、回転式のヒータ付きサセプタ45上に基板1を自転式の台104を介して複数枚配置し、サセプタ中心孔内に導管兼回転軸105を有する回転式のシャワーヘッド42から反応ガス40を供給し、触媒体46（但し、電源は図示省略：以下、同様）による反応種をDC電源49によるDC電界中で基板1上に成膜させる。排ガスはサセプタ45の周囲から下方へ導かれる。

【0098】

この例の場合、複数の基板1及びシャワーヘッド42を回転させながら反応種を基板方向へ加速して成膜するため、量産性が良い上にガスの分布が一様となり、成膜の均一性が向上する。

【0099】

また、図18に示す例では、自転式のヒータ106付きサセプタ45が円錐形のバッファ107の周りで公転する自公転式とし、各サセプタ45上に基板1を固定し、円錐形のベルジャー108上のシャワーヘッド42から反応ガス40を供給し、触媒体46による反応種を図12に示した如きメッシュ電極101に印加するDC電圧によって加速し、基板1上に成膜させる。

【0100】

この例の場合、円錐形のベルジャー内で複数の基板1を自公転させながら反応種を基板方向へ加速して成膜するため、量産性が良い上にガスの分布が一様となり、成膜の均一性が一層向上する。

【0101】

図19は、別の連続式常圧成膜装置の例を示し、搬送ベルト109上に基板1を配置し、シャワーヘッド42から反応ガス40を供給し、触媒体46による反応種を図12に示した如きメッシュ電極101に印加するDC電圧によって加速し、基板1上に成膜させる。排ガス103は基板1の上方へ導くので、生成膜への汚染等の問題はない。

【0102】

この例の場合、基板1を一方向へ搬送しながら反応種を基板方向へ加速し、かつ排ガスを上方へ排出しているので、成膜の量産性が良く、常圧タイプであってもクリーンな膜を形成し易い。

【0103】

第8の実施の形態

図20について、本発明の第8の実施の形態を説明する。

【0104】

本実施の形態による成膜装置は、例えば5個のチャンバを選択的に用い、順次

成膜が可能であって、各種の膜を積層することによって全体の膜形成（例えば図7の(10)に示した如き積層絶縁膜の形成）を行なうものである。基板1はサセプタ45に真空吸着され、ロードステーションのロボット110によりロード部111に装入されてディスパージョンヘッド112により各チャンバーに順次送られ、この間に基板面が下方を向く図1の如きフェイスダウンの状態で成膜が行なわれる。但し、上述した触媒体46や加速電極は図示省略している。

【0105】

この例の場合、積層膜の形成に有利であり、また基板1の熱源が上方にあるため対流効果が少なく、また基板1がフェイスダウンのためにパーティクルの付着も抑制できる。

【0106】

以上の各例に示した常圧CVD装置は、エピタキシャル成長装置に比較してはるかに低温で成膜可能であり、腐食性ガスも使用しないため、チャンバ設計は容易である。

【0107】

第9の実施の形態

図21～図22について、本発明の第9の実施の形態を説明する。

【0108】

<RF/DCバイアス触媒CVD法とその装置>

本実施の形態では、触媒CVD法に基づいて、水素系キャリアガスとシランガス等の原料ガスから成る反応ガスを加熱されたタンクステン等の触媒体に接触させ、これによって生成したラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンにグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、絶縁基板上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させるに際し、基板と対向電極との間にグロー放電開始電圧以下であって直流電圧に高周波電圧を重畠させた電圧（パッシエンの法則で決まる電圧で、例えば1kV以下の電圧）を印加し、前記ラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンを基板の側へ指向させると共に、微妙な電界変化での運動エネルギーを与える。以下、本実施の形態によるCVD法をRF/DCバイアス触媒CVD法と称する。

【0109】

このRF/DCバイアス触媒CVD法は、図21～図22に示す如き成膜装置を用いて実施される。

【0110】

この成膜装置（RF/DCバイアス触媒CVD装置）によれば、図1～図3で述べたと同様に、水素系キャリアガスと水素化ケイ素（例えばモノシラン）等の原料ガスから成る反応ガス40（及び必要に応じてB₂H₆やPH₃などのドーピングガスも適量含む。）は供給導管41からシャワーヘッド42の供給口を通して成膜室44へ導入される。成膜室44の内部には、ガラス等の基板1を支持するためのサセプタ45と、耐熱性の良い（望ましくは触媒体46と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質の）シャワーヘッド42と、コイル状のタングステン等の触媒体46と、更には開閉可能なシャッター47とがそれぞれ配されている。なお、サセプタ45と成膜室44との間には磁気シールが施されている。また、成膜室44は前工程を行なう前室に後続され、ターボ分子ポンプ等でバルブを介して排気される。

【0111】

そして、基板1はサセプタ45内のヒーター線等の加熱手段で室温～550℃（例えば200～300℃）に加熱され、また触媒体46は例えば水素系キャリアガス中に於いて、抵抗線として融点以下（特に800～2000℃、タングステンの場合は約1600～1700℃）に加熱されて活性化される。触媒体46の両端子は直流又は交流の触媒体電源48に接続され、この電源からの通電により所定温度に加熱される。また、シャワーヘッド42は加速電極として、導管41からロウバス（高周波）フィルタ113を介して可変の直流電源（1kV以下、例えば500V）49の正極側に接続され、また整合回路114を介して高周波電源115（100～200V_{P-P}及び1～100MHz、例えば150V_{P-P}、13.56MHz）に接続され、サセプタ45（従って、基板1）との間に1kV以下の高周波電圧重畠の直流バイアス電圧が印加されるようになっている。

。

【0112】

このRF/DCバイアス触媒CVD法を実施するには、まず図21に示すように、成膜室44を $10^{-6} \sim 10^{-8}$ Torrとし、基板を200~300°Cに昇温すると共に、水素系キャリアガスとシランガス等の原料ガスから成る反応ガス40をシャワーヘッド42の供給口から導入し、ガス圧を $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr、例えば 10^{-2} Torrとすると同時に、800~2000°C（例えば約1650°C）に加熱されたタンゲステン等の触媒体46に接触させ、図22に示すようにシャッター47を開ける。

【0113】

反応ガス40の少なくとも一部は触媒体46と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコン等のイオン、ラジカル水素イオンからなる反応種の集団（即ち、ラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオン）を形成する。こうして生成した反応種50にグロー放電開始電圧以下、例えば500Vの直流電源49の直流電圧に100~200V_{P-P}、13.56MHzの高周波電源115の高周波電圧が重畠されたRF/DCバイアス電界を作用させて微妙な電界変化での運動エネルギーを与え、基板1の側へ指向及び集中させると共に、成膜時の泳動を活発にし、室温~550°C（例えば200~300°C）に保持された基板1上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させる。

【0114】

こうして、プラズマを発生することなく、反応種に対し、触媒体46の触媒作用とその熱エネルギーに（直流+高周波）電界による電界変化を伴う加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを与えるので、反応ガスを効率良く反応種に変えて、（直流+高周波）電界により基板1上に均一に熱CVDで堆積することができる。この堆積種56は基板1上で泳動し、薄膜中で拡散するので、複雑な形状を有する基板表面（超LSI（大規模集積回路）などの凹凸段差や高アスペクト比のピアホール等）に、緻密（高密度）でステップカバレージの良い平坦かつ均一な薄膜（多結晶シリコン等の半導体膜や、アルミニウム、銅等の金属膜、窒化シリコンなどの絶縁膜等）を密着性良く形成できる。

【0115】

従って、本実施の形態によるRF/DCバイアス触媒CVDは、従来の触媒CVDのコントロールファクタである基板温度、触媒体温度、ガス圧（反応ガス流量）、原料ガス種類等に比べ、独立した任意の（直流+高周波）電界で薄膜生成をコントロールすることを追加するのが特長である。このため、生成膜の基板との密着性をはじめ、生成膜密度、生成膜均一性又は平滑性、ピアホールなどへの埋め込み性とステップカバレージを向上させ、基板温度を一層低温化し、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜（例えばバルクに近い物性のシリコン膜や金属膜）が得られる。しかも、触媒体46で生成された反応種を（直流+高周波）電界で独立してコントロールし、効率良く基体上に堆積できるので、反応ガスの利用効率が高く、生成速度を早めて生産性向上と反応ガス削減によるコストダウンを図れる。

【0116】

また、基板温度を低温化しても反応種の運動エネルギーが大きいために、目的とする良質の膜が得られることから、基板温度を上記のように更に低温化でき、大型で安価な絶縁基板（ほうけい酸ガラス、アルミノけい酸ガラス等のガラス基板、ポリイミド等の耐熱性樹脂基板等）を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。しかも、上記した反応種の加速のための電極として、反応ガス供給用のシャワーヘッド42を兼用できるので、構造が簡略となる。

【0117】

また、勿論のことであるが、プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスの生成膜が得られると共に、プラズマCVD法に比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。

【0118】

この場合、減圧下（例えば $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Torr）又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タイプよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。そして、常圧タイプでも上記の電界を加えるので、密度、均一性、密着性のよい高品質膜が得られる。この場合も、減圧タイプよりも常圧タイプの方がスループットが大であり、生産性が高く、コストダウン可能である。

【0119】

減圧タイプの場合は、（直流+高周波）電圧はガス圧（反応ガス流量）や原料ガス種類等によって左右されるが、いずれにしても、グロー放電開始電圧以下の任意の電圧に調整する必要がある。常圧タイプの場合は、放電はしないが、反応ガス及び反応種の流れが膜厚及び膜質に悪影響を及ぼさないように、基板上に排ガス流が接しないように排気を調整することが望ましい。

【0120】

上記のCVDにおいて、触媒体46による副射熱のために、基板温度は上昇するが、上記したように、必要に応じて基板加熱用ヒーター51を設置してよい。また、触媒体46はコイル状（これ以外にメッシュ、多孔板状もよい）としているが、更にガス流方向に複数段（例えば2～3段）として、ガスとの接触面積を増やすのがよい。なお、このCVDにおいて、基板1をサセプタ45の下面においてシャワーヘッド42の上方に配しているので、成膜室44内で生じたパーティクルが落下して基板1又はその上の膜に付着する事がない。

【0121】

更に、本実施の形態において、上記のRF/DCバイアス触媒CVDを行なった後に、図4に示したと同様に、基板1を成膜室44外に取り出し、 CF_4 、 C_2F_6 等の反応ガス57を導入し（真密度は 10^{-2} ～数Torr）、基板1のサセプタ45と対向電極であるシャワーヘッド42との間に高周波電圧58（又は直流電圧）を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって成膜室44内をクリーニングすることができる。この場合のプラズマ発生電圧は1kV以上、特に数kV～数10kV、例えば10kVとする。

【0122】

なお、本実施の形態においても、上述した第1の実施の形態で述べたと同様に、DCバイアス触媒CVD法の代わりにRF/DCバイアス触媒CVD法を図5～図10に示したMOS TFTの製造や液晶表示装置（LCD）の製造に適用することができる。

【0123】

また、図21、図22において、整合回路114の前位に、一点鎖線で示すよ

うにスイッチ116を設け、これをオンすることにより、上記のRF/DCバイアス触媒CVD法を実施することができる。また、スイッチ116をオフとすれば、直流電源49のみを作動させる上述の第1の実施の形態のDCバイアス触媒CVD法を実施することができる。

【0124】

第10の実施の形態

図23について、本発明の第10の実施の形態を説明する。

【0125】

本実施の形態では、上述した第9の実施の形態のRF/DCバイアス触媒CVD法及びその装置において、図23に示すように、基板1又はサセプタ45の近傍に荷電粒子又はイオン（例えばエレクトロン）シャワー100を配設していることが特徴的である。従って、上述した第9の実施の形態による作用効果に加えて、次の優れた作用効果が得られる。

【0126】

即ち、上述した多結晶シリコン膜等の成膜時又は成膜中に触媒体46の触媒作用で反応ガス及び反応種中にイオンが発生し、これにより基板1がチャージアップして成膜ムラを生じ、膜又はデバイスの性能を劣化させことがあるが、例えば上記のエレクトロンシャワー100から照射される電子によって基板1上にチャージを中和し、そのチャージアップを十分に防止することができる。特に、基板1が絶縁物からなっていると、電荷を蓄積し易いため、エレクトロンシャワー100の使用は効果的である。

【0127】

なお、上記の第9の実施の形態において、第3の実施の形態～第6の実施の形態で述べたと同様に、加速用のメッシュ電極101や通気孔102付きサセプタ45を設けると、同様の作用効果が得られる。

【0128】

第11の実施の形態

図24について、本発明の第11の実施の形態を説明する。

【0129】

上述した各実施の形態では、基板1をシャワーヘッド42の上方に配したが、本実施の形態では、基板1をシャワーヘッド42の下方に配している点のみが異なり、他の構成や、操作方法は同様である。従って、基本的には、上述した第9の実施の形態と同様の作用効果が得られる（図中、100はメッシュ電極であり、このメッシュ電極又はシャワーヘッド42と基板1との間に高周波電圧重畠の直流電圧が印加される）。

【0130】

具体的な構成例としては、常圧タイプが挙げられ、図17～図20に示した如き構成の成膜装置に適用してよい。

【0131】

第12の実施の形態

図25について、本発明の第12の実施の形態を説明する。

【0132】

<AC/DCバイアス触媒CVD法とその装置>

本実施の形態では、触媒CVD法に基づいて、水素系キャリアガスとシランガス等の原料ガスから成る反応ガスを加熱されたタンゲステン等の触媒体に接触させ、これによって生成したラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンにグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、絶縁基板上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させるに際し、基板と対向電極との間にグロー放電開始電圧以下であって直流電圧に低周波電圧を重畠させた電圧（パッシェンの法則で決まる電圧で、例えば1kV以下の電圧）を印加し、前記ラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカル水素イオンを基板の側へ指向せると共に、電界変化での運動エネルギーを与える。以下、このCVD法をAC/DCバイアス触媒CVD法と称する。

【0133】

このAC/DCバイアス触媒CVD法は、上述した第9の実施の形態において図25に示す如く高周波電源115に代えて低周波電源125を用い、他は同様の構成の成膜装置を用いて実施される。

【0134】

即ち、シャワーヘッド42は加速電極として、導管41を介して（上述のロウパスフィルタ113は省略可）可変の直流電源（1kV以下、例えば500V）49の正極側に接続され、また整合回路114を介して低周波電源125（100~200V_{P-P}及び1MHz以下、例えば150V_{P-P}、26kHz）に接続され、サセプタ45（従って、基板1）との間に1kV以下の低周波電圧重畠の直流バイアス電圧が印加されるようになっている。

【0135】

こうして、プラズマを発生することなく、反応種に対し、触媒体46の触媒作用とその熱エネルギーに（直流+低周波）電圧による電界変化を伴う加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを与えるので、反応ガスを効率良く反応種に変えて、（直流+低周波）電界により基板1上に均一に熱CVDで堆積することができる。この堆積種56は基板1上で泳動し、薄膜中で拡散するので、複雑な形状を有する基板表面（超LSI（大規模集積回路）などの凹凸段差や高アスペクト比のピアホール等）に、緻密（高密度）でステップカバレージの良い平坦かつ均一な薄膜（例えば、多結晶シリコン等の半導体膜や、アルミニウム、銅等の金属膜、窒化シリコンなどの絶縁膜等）を密着性良く形成できる。その他、上述した第9の実施の形態と同様の作用効果が得られる。

【0136】

なお、本実施の形態において、上記のAC/DCバイアス触媒CVDを行なった後に、図4に示したと同様に、基板1を成膜室44外に取り出し、CF₄、C₂F₆等の反応ガス57を導入し（真圧度は10⁻²~数Torr）、基板1のサセプタ45と対向電極であるシャワーヘッド42との間に高周波電圧58（又は直流電圧）を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって成膜室44内をクリーニングすることができる。

【0137】

なお、本実施の形態においても、上述した第1の実施の形態で述べたと同様に、DCバイアス触媒CVD法の代わりにAC/DCバイアス触媒CVD法を図5~図10に示したMOSTFTの製造や液晶表示装置（LCD）の製造に適用す

ることができる。

【0138】

また、図25に示したように、整合回路114の前位に、一点鎖線で示すよう
にスイッチ116を設け、これをオンすることにより、上記のAC/DCバイア
ス触媒CVD法を実施することができる。また、スイッチ116をオフとすれば
、直流電源49のみを作動させる上述の第1の実施の形態のDCバイアス触媒C
VD法を実施することができる。

【0139】

また、本実施例の如きAC/DCバイアス触媒CVD法に図11、図12、図
13に示した実施例を適用し、電子ビームを照射して電荷を中和したり、メッシ
ュ電極を加速電極として用いることができる。

【0140】

第13の実施の形態

図26について、本発明の第13の実施の形態を説明する。

【0141】

本実施の形態では、上述した各実施の形態において、使用する原料ガスを種々
に変えて、対応する各種の薄膜を成膜するものである。ここでは、上述したDC
バイアス、RF/DCバイアス、AC/DCバイアスのいずれの触媒CVD法も
適用可能である。

【0142】

以上に述べた本発明の実施の形態は、本発明の技術的思想に基づいて種々変形
が可能である。

【0143】

例えば、上述した成膜条件や装置構成、使用する原料ガスと成膜の種類などは
種々に変更してよい。

【0144】

使用する基板によっては、絶縁基板表面に、ドライエッティング等の手段で所定
形状の段差を所定位置に形成し、この段差の底の角をシードとして、本発明のD
Cバイアス、AC/DCバイアス又はRF/DCバイアス等の電界印加下での触

媒CVD法によって、単結晶シリコンの堆積（いわゆるグラフォエピタキシャル成長）をより低温で行うことができる。また、基板表面に単結晶シリコンと格子整合の良い物質層（例えば結晶性サファイア層やスピネル構造体（例えばマグネシアスピネル） $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ ）やフッ化カルシウム (CaF_2) の層）を形成しておけば、これをシードにして本発明のDCバイアス、AC/DCバイアス又はRF/DCバイアス等の電界印加下での触媒CVD法によって単結晶シリコンの堆積（ヘテロエピタキシャル成長）をより低温で行なうことができる。

【0145】

このように低温での堆積が可能になるため、歪点の比較的低いガラス基板などの入手し易く、低コストで物性も良好な基板を用いることができ、基板の大型化が可能となる。また、結晶性サファイア層などは、様々な原子の拡散バリヤになるため、ガラス基板からの不純物の拡散を抑制することができる。このようなシリコン単結晶薄膜の電子移動度は、 $540 \text{ cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$ 以上であって、シリコン基板並の大きな値が得られるため、高速で大電流密度のトランジスタをはじめ、高性能のダイオード、キャパシタ、抵抗等の半導体素子、或いはこれらを集積した電子回路を耐熱性樹脂基板やガラス基板等の絶縁性基板の上に作成することができる。

【0146】

また、上述したチャージアップ防止のためのエレクトロンシャワーに代えて、他の負電荷の粒子も照射でき、或いはチャージアップの極性によってはプロトンなどの正電荷の粒子を照射してもよい。また、上述の第9及び第12の実施の形態においても、上述の第3～第8の実施の形態で述べた電界印加手段を採用することができる。

【0147】

また、電界印加は、図27に示すように、加速電極に電源の正極側を、サセプタ（基板）に負極側（又はアース電位）を印加する方法（A）、又は加速電極をアース電位とし、サセプタ（基板）に負極側を印加する方法（B）のいずれでもよい。電界印加は、高周波交流電圧のみ、又は低周波交流電圧のみ、又は低周波交流電圧に高周波交流電圧を重畠させた交流電圧で行ってもよい（但し、その交

流電圧の絶対値はグロー放電開始電圧以下とする）。或いは、直流電圧に、高周波交流電圧と低周波交流電圧とを重畠させた電圧であってもよい（但し、この電圧の絶対値はグロー放電開始電圧以下とする）。

【0148】

【発明の作用効果】

本発明によれば、反応ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した反応種（高いエネルギーを持つラジカルな堆積種又はその前駆体及びラジカルイオン）にグロー放電開始電圧以下のDC、又はAC／DC、又はRF／DC等の電界を作用させて指向性の運動エネルギーを与え、基体上に所定の膜を気相成長させているので、次に示すような顕著な作用効果が得られる。

【0149】

(1) 反応種に対し、触媒体の触媒作用とその熱エネルギーに加えて上記電圧による加速電界を与えるため、指向性の運動エネルギーが大きくなつて基体上に効率良く導けると共に、基体上での泳動及び生成過程の膜中での拡散が十分となる。従つて、従来の触媒CVD法に比べて、触媒体で生成された反応種の運動エネルギーを電界で独立してコントロールできるため、生成膜の基体との密着性向上、生成膜密度の向上、生成膜均一性又は平滑性の向上、ピアホールなどへの埋め込み性とステップカバレージの向上、基体温度の更なる低温化、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜が実現する。

【0150】

(2) プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスの生成膜が得られる。

【0151】

(3) 触媒体で生成された反応種（イオン、ラジカル等）を電界で独立してコントロールし、効率良く基体上に堆積できるので、反応ガスの利用効率が高く、生成速度を早め、生産性向上と反応ガス削減によるコストダウンを図れる。

【0152】

(4) プラズマCVD法に比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。

【0153】

(5) 常圧タイプでも上記の電界を加えるので、密度、均一性、密着性のよい高品質膜が得られる。

【0154】

(6) 基体温度を低温化しても反応種の運動エネルギーが大きいために、目的とする良質の膜が得られることから、基体温度を更に低温化でき、従って大型で安価な絶縁基板（ほうけい酸ガラス、アルミノけい酸ガラス等のガラス基板、ポリイミド等の耐熱性樹脂基板等）を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施の形態によるDCバイアス触媒CVD装置の概略断面図である。

【図2】

同、触媒CVD装置のCVD時の概略断面図である。

【図3】

同、触媒CVD装置のより詳細な概略断面図である。

【図4】

同、触媒CVD装置のクリーニング時の概略断面図である。

【図5】

同、触媒CVD装置を用いたMOS TFTの製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図6】

同、触媒CVD装置を用いたMOS TFTの製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図7】

同、触媒CVD装置を用いたMOS TFTの製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図8】

同、触媒CVD装置を用いたLCDの製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図9】

同、触媒CVD装置を用いたLCDの製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図10】

同、触媒CVD装置を用いたLCDの製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図11】

本発明の第2の実施の形態によるDCバイアス触媒CVD装置の要部の概略断面図である。

【図12】

本発明の第3の実施の形態によるDCバイアス触媒CVD装置の要部の概略断面図である。

【図13】

本発明の第4の実施の形態によるDCバイアス触媒CVD装置の要部の概略断面図である。

【図14】

本発明の第5の実施の形態によるDCバイアス触媒CVD装置に用いる加速電極の概略斜視図である。

【図15】

本発明の第6の実施の形態によるDCバイアス触媒CVD装置の要部の概略断面図である。

【図16】

本発明の第7の実施の形態によるDCバイアス触媒CVD装置の要部の概略断面図である。

【図17】

同、他のDCバイアス触媒CVD装置の要部の概略断面図である。

【図18】

同、他のDCバイアス触媒CVD装置の概略断面図である。

【図19】

同、他のDCバイアス触媒CVD装置の概略断面図である。

【図20】

同、更に他のDCバイアス触媒CVD装置の要部の概略平面図である。

【図21】

本発明の第9の実施の形態によるRF/DCバイアス触媒CVD装置の概略断面図である。

【図22】

同、触媒CVD装置のCVD時の概略断面図である。

【図23】

本発明の第10の実施の形態によるRF/DCバイアス触媒CVD装置の要部の概略断面図である。

【図24】

本発明の第11の実施の形態によるRF/DCバイアス触媒CVD装置の要部の概略断面図である。

【図25】

本発明の第12の実施の形態によるAC/DCバイアス触媒CVD装置の概略断面図である。

【図26】

本発明の第13の実施の形態によるDC、RF/DC又はAC/DCバイアス触媒CVDにおける各種原料ガスと生成膜との組み合わせを示す図である。

【図27】

本発明によるバイアス触媒CVD時の電圧の印加方法を種々示す概略図である。

。

【符号の説明】

1…ガラスなどの基板、40…反応ガス、41…導管、

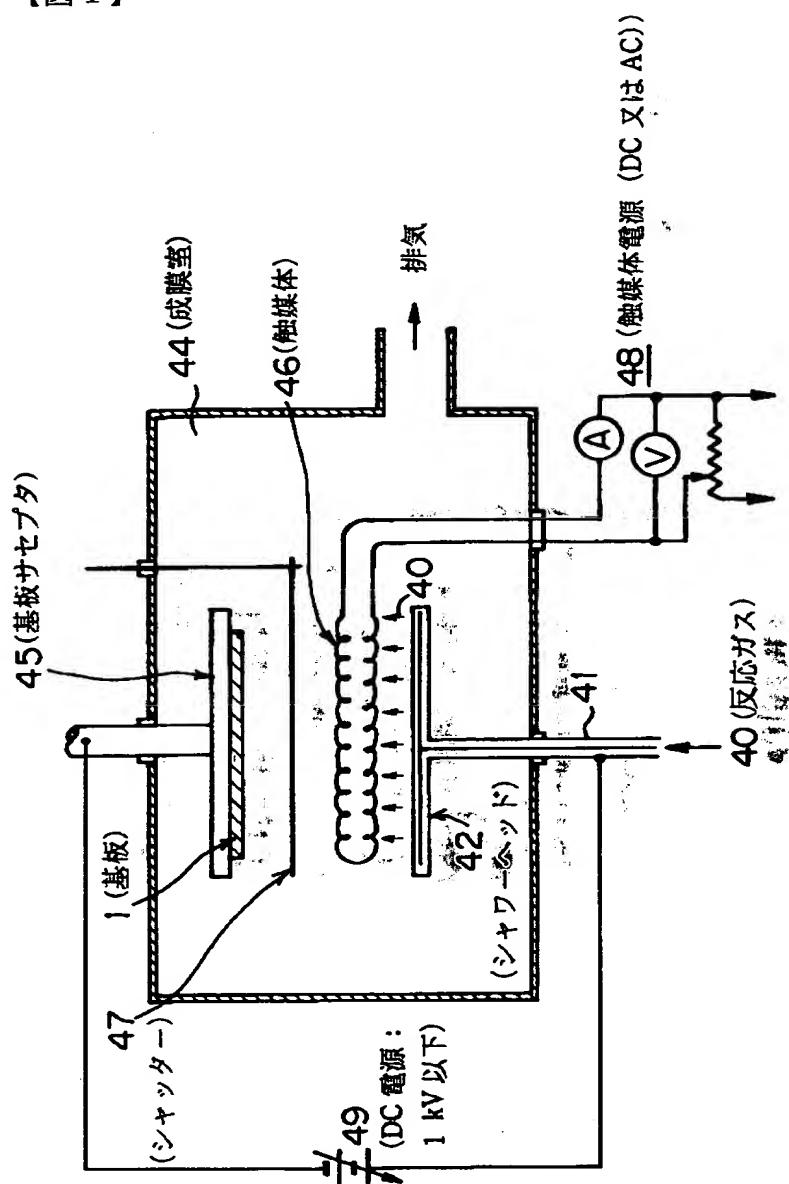
42…シャワーヘッド、44…成膜室、45…サセプタ、46…触媒体、

47…シャッター、48…触媒体電源、49…DC電源、
58、115…高周波電源、100…エレクトロンシャワー、
101、101a、101b…メッシュ電極、113…ロウパスフィルタ、
114…整合回路、125…低周波電源

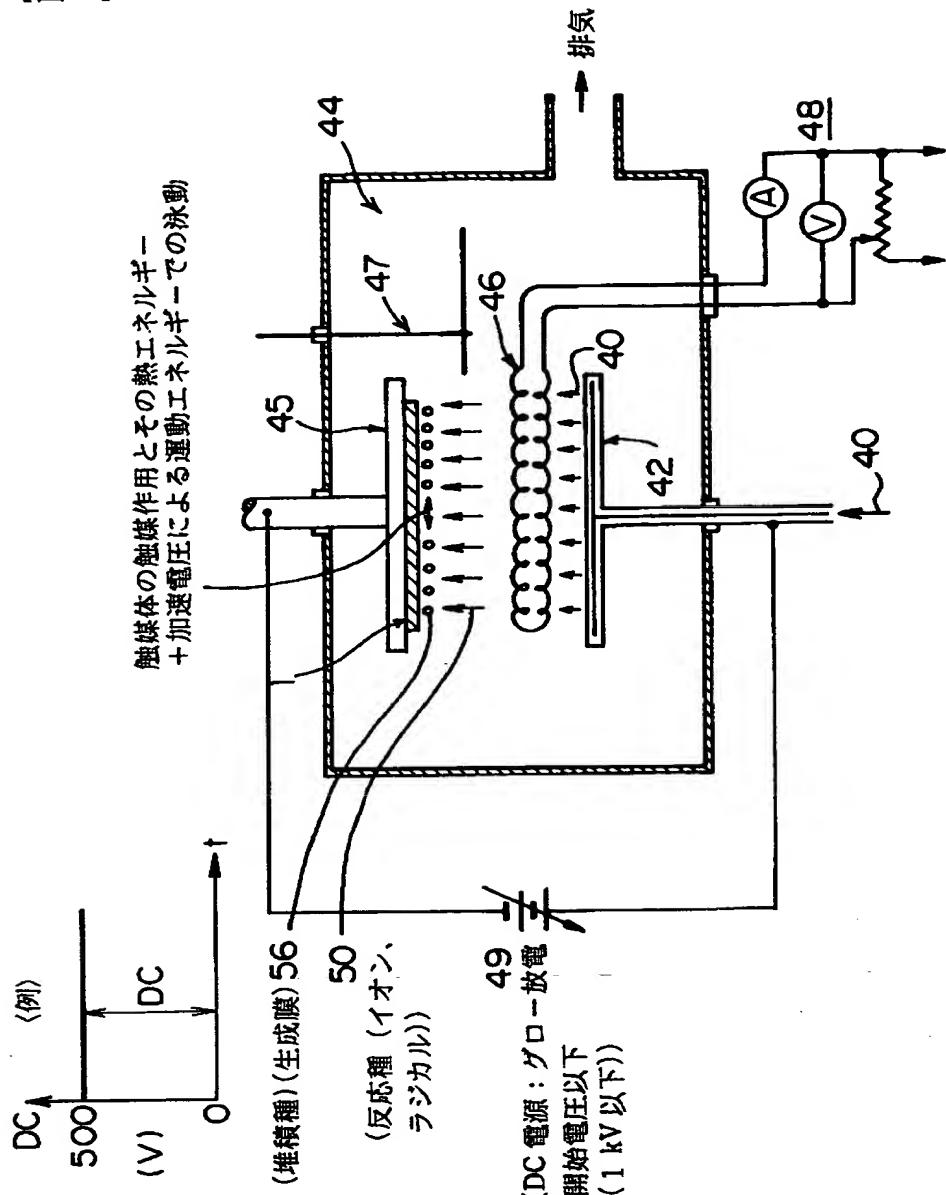
【書類名】

図面

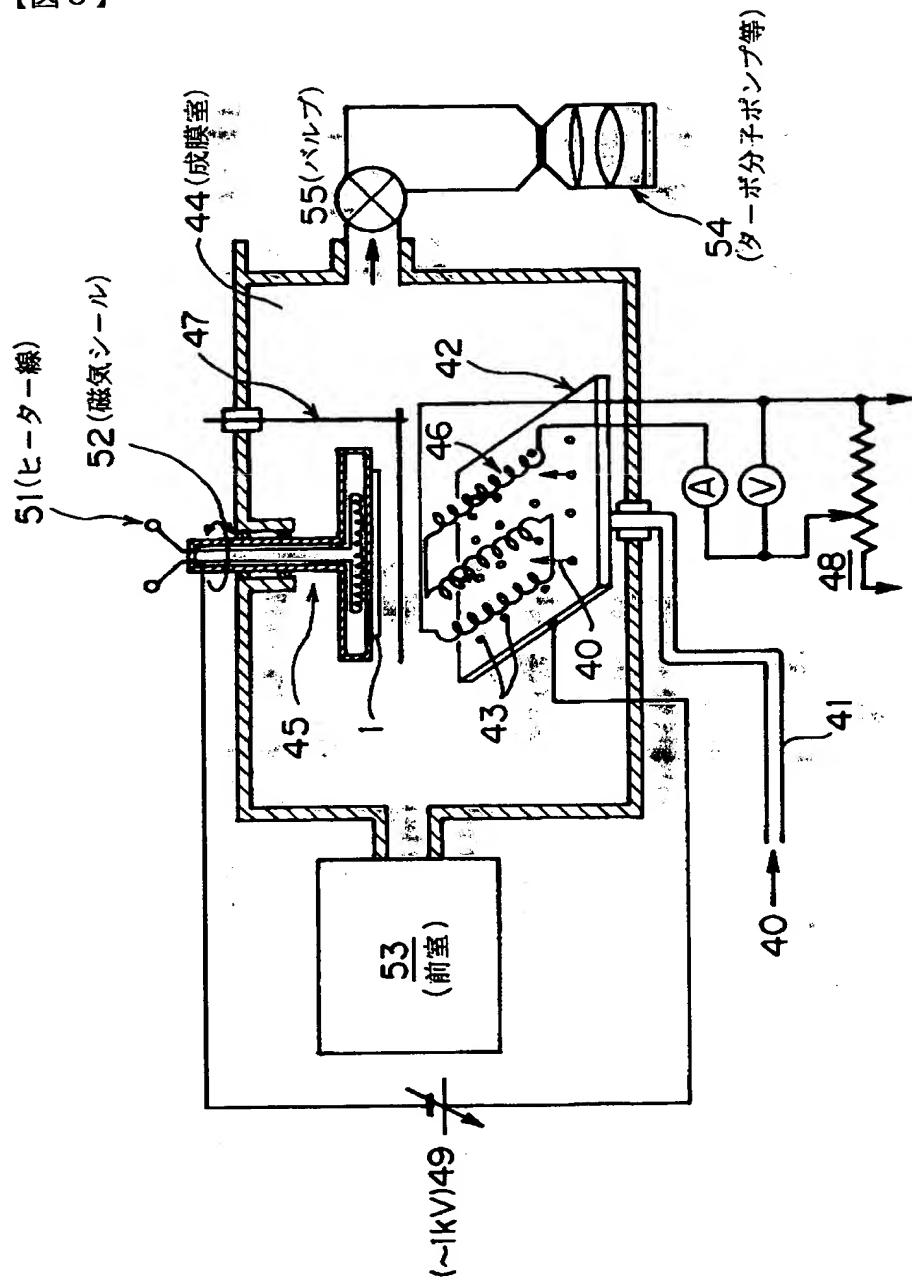
【図1】



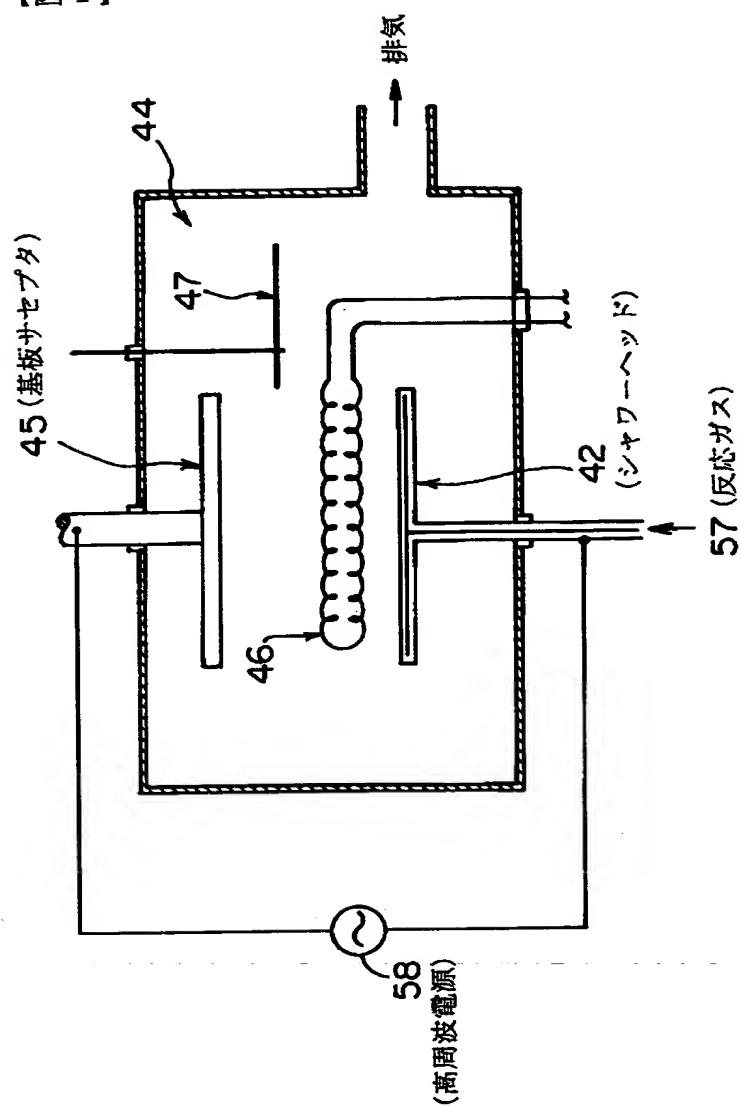
【図2】



【図3】



【図4】

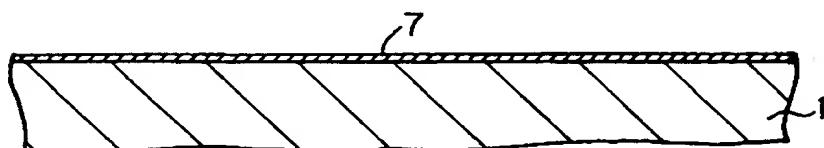


【図5】

MOS TFTの製造プロセスフロー

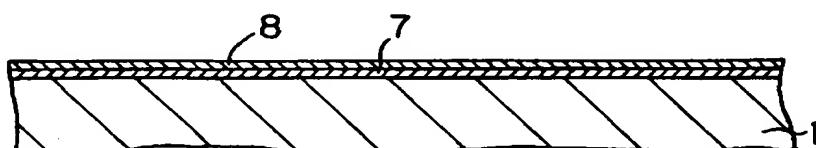
DCバイアス触媒CVD法により多結晶シリコン膜形成

(1)



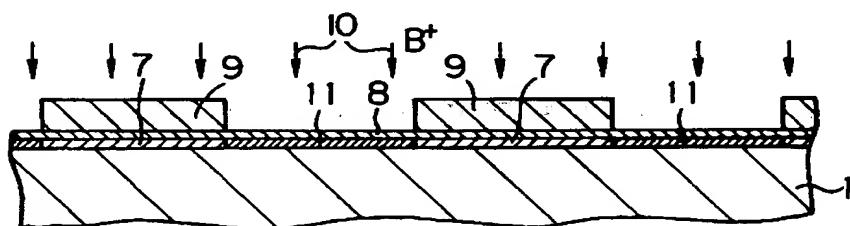
熱酸化法又はDCバイアス触媒CVD法によりゲート酸化膜形成

(2)



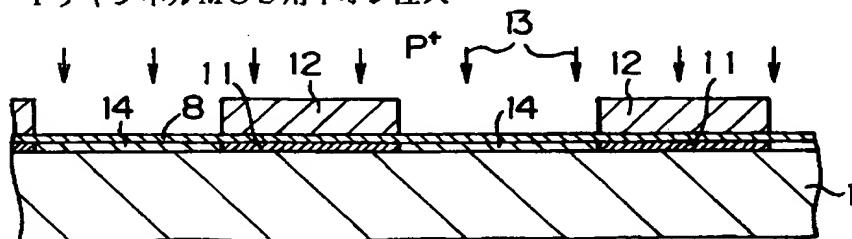
NチャンネルMOS用イオン注入

(3)



PチャンネルMOS用イオン注入

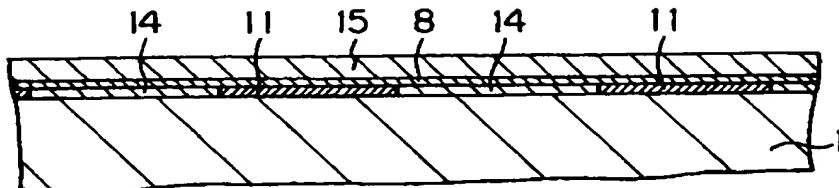
(4)



【図6】

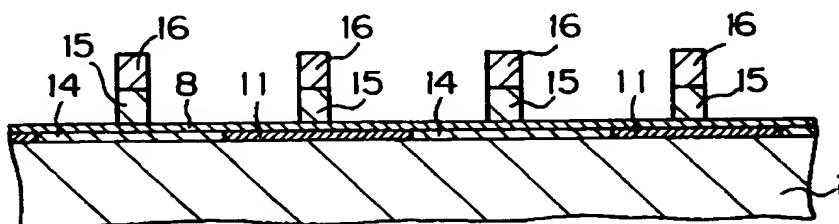
DCバイアス触媒CVD法により
ゲート電極用多結晶シリコン膜形成

(5)



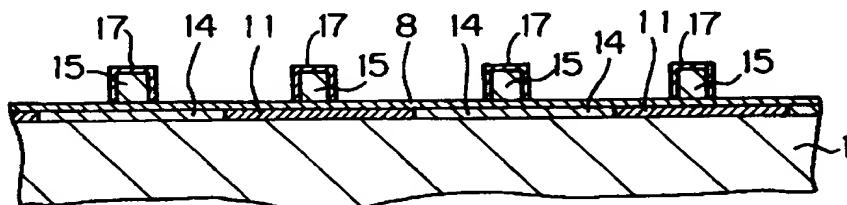
ゲート電極形成

(6)



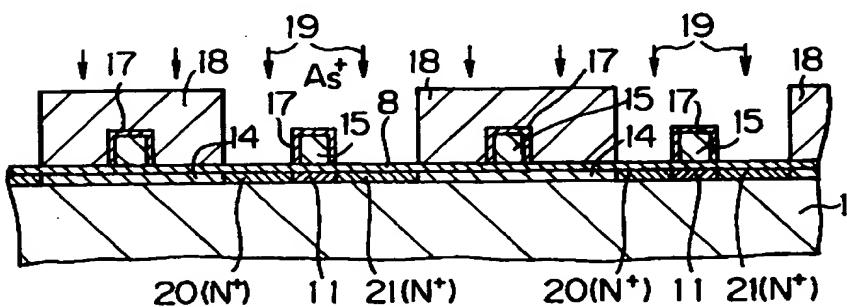
ゲート多結晶シリコン酸化

(7)



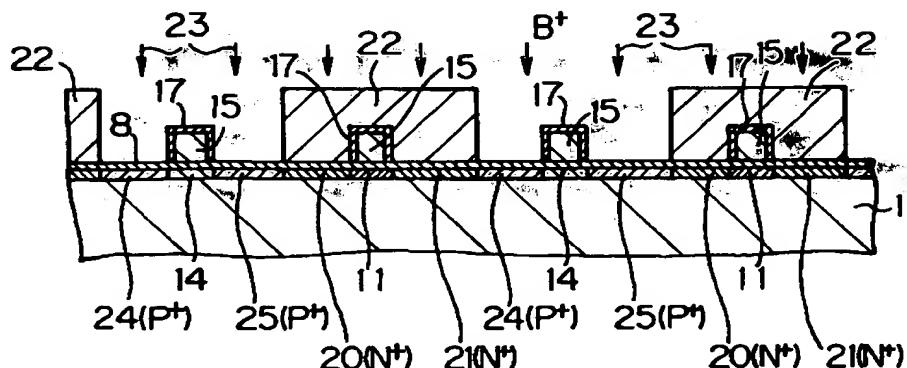
NチャンネルMOSソース／ドレイン用イオン注入

(8)



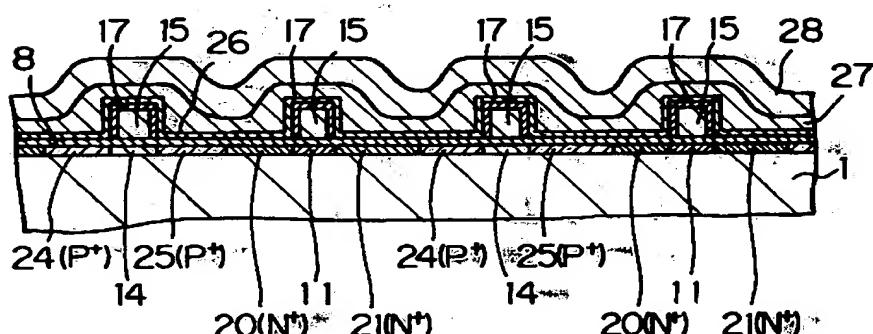
【図7】

(9) PチャンネルMOSソース／ドレイン用イオン注入

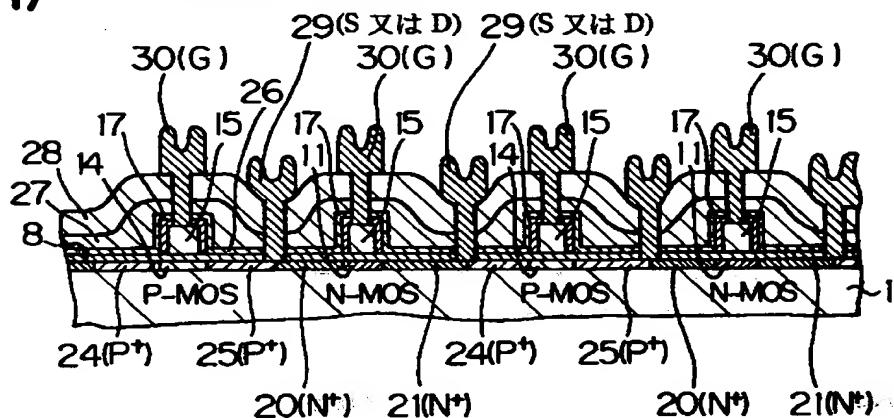


(10) DCバイアス触媒CVD法により絶縁膜形成

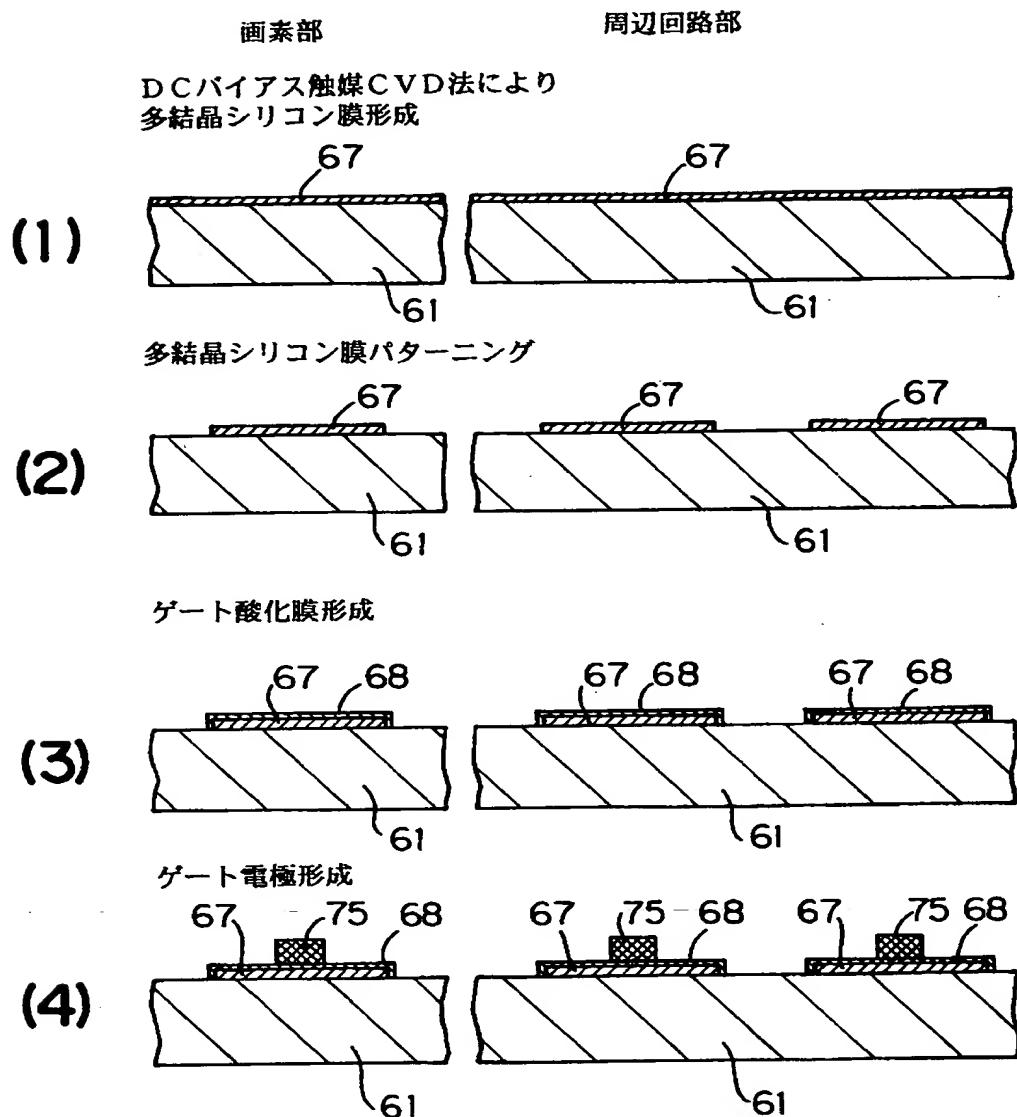
(SiO₂, SiN又はBPSG膜)



(11) コンタクト窓開け一電極形成

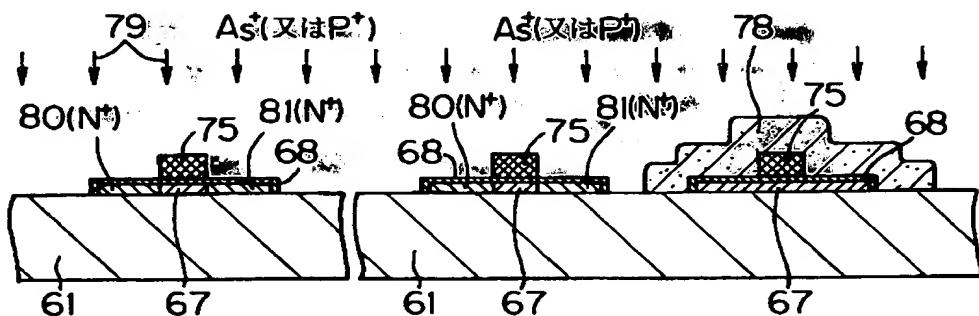


【図8】

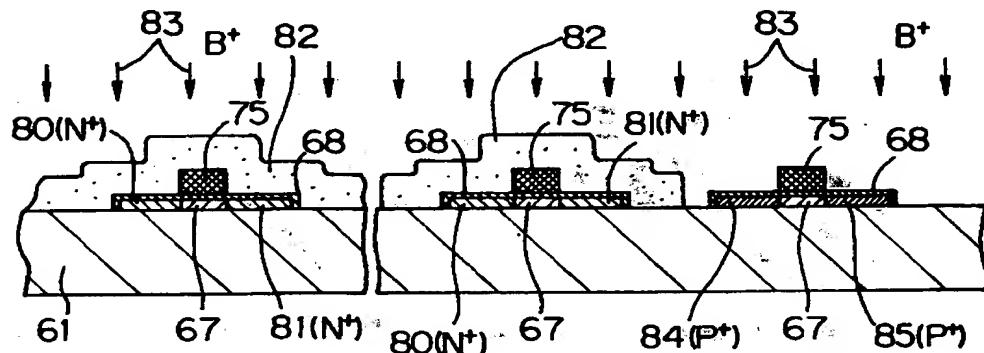
LCDの製造プロセスフロー

【図9】

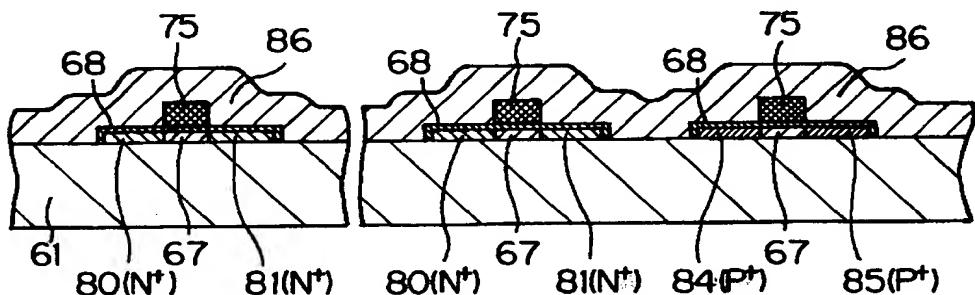
(5) NチャンネルMOS TFTのソース及びドレイン領域形成



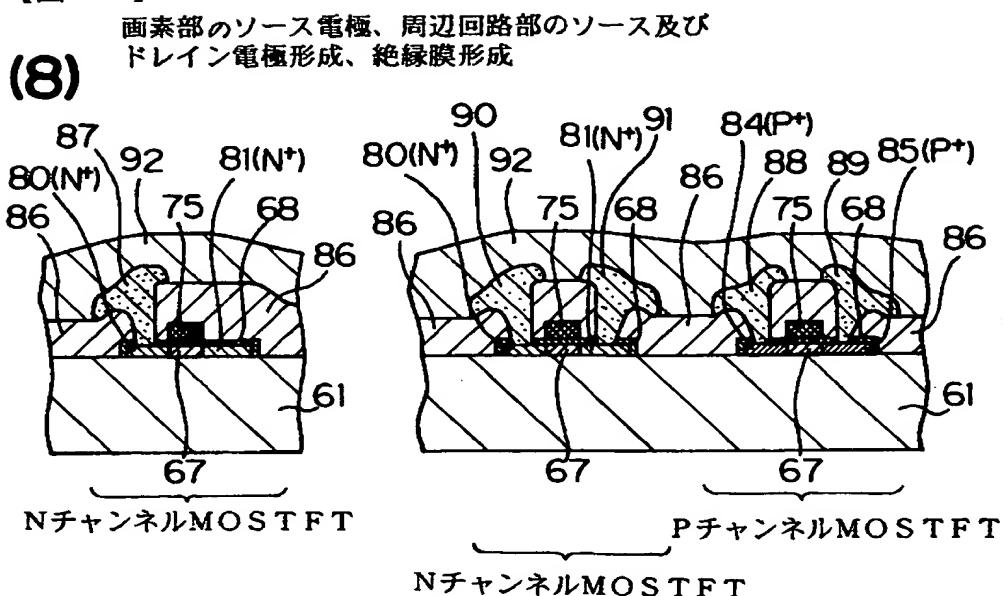
(6) PチャンネルMOS TFTのソース及びドレイン領域形成



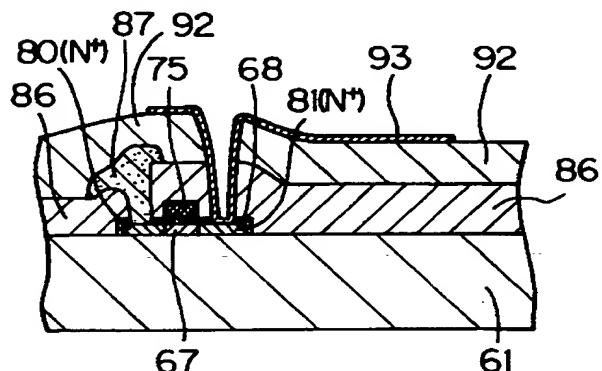
(7) DCバイアス触媒CVD法により層間絶縁膜形成



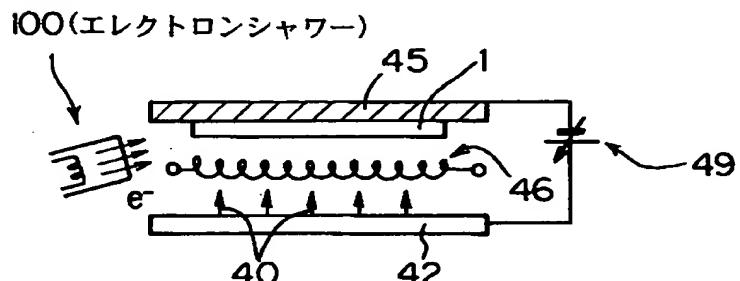
【図10】



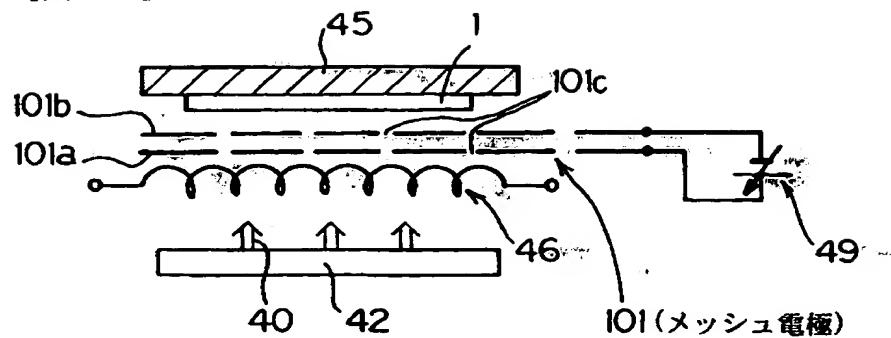
(9) 画素部の画素電極（ITO透明電極など）形成



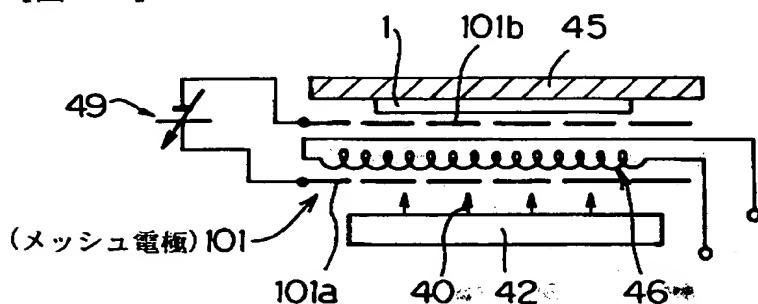
【図11】



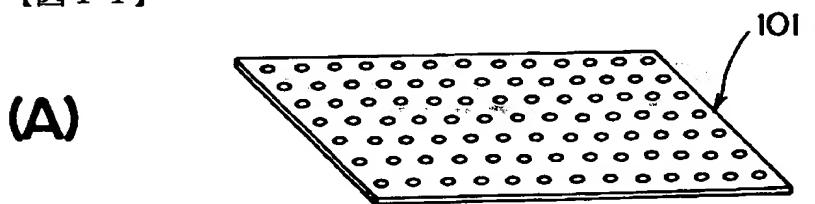
【図12】



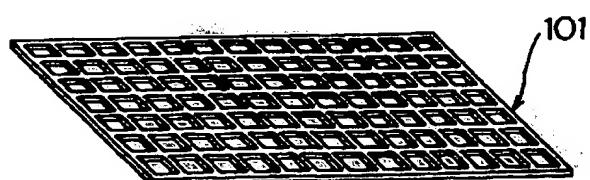
【図13】



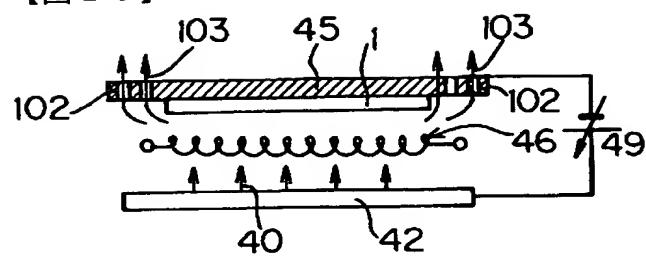
【図14】



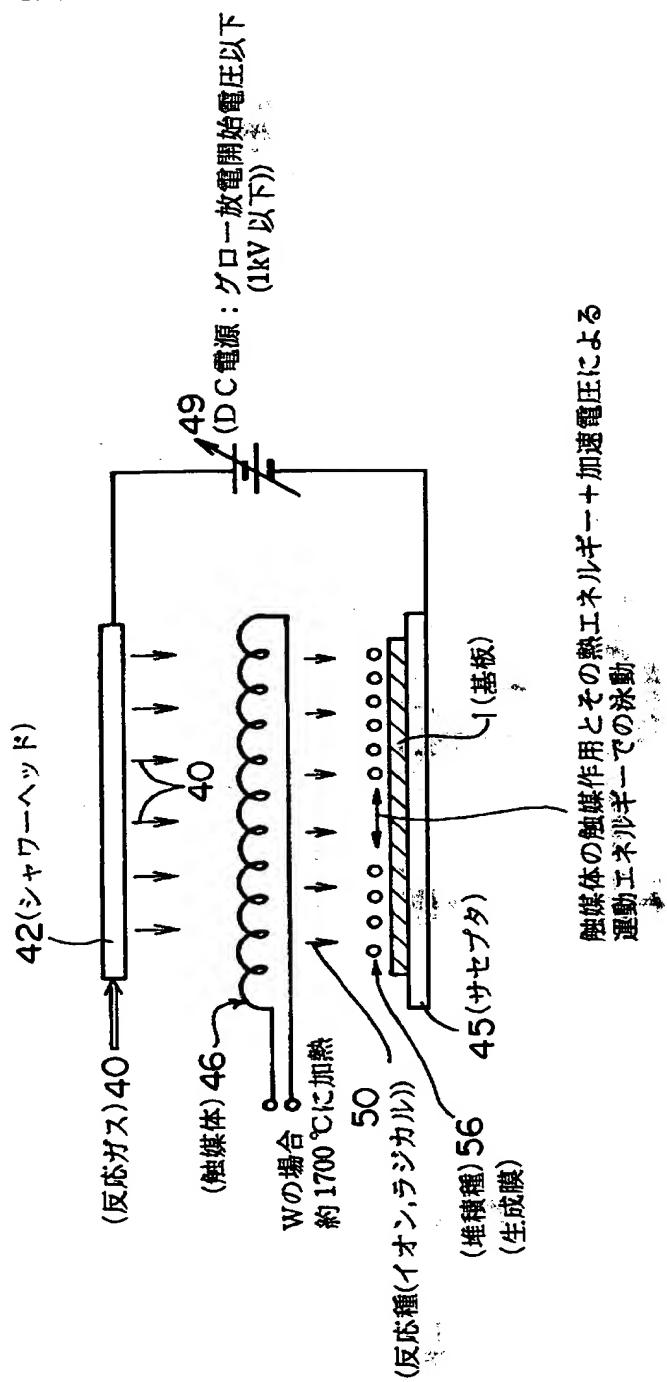
(B)



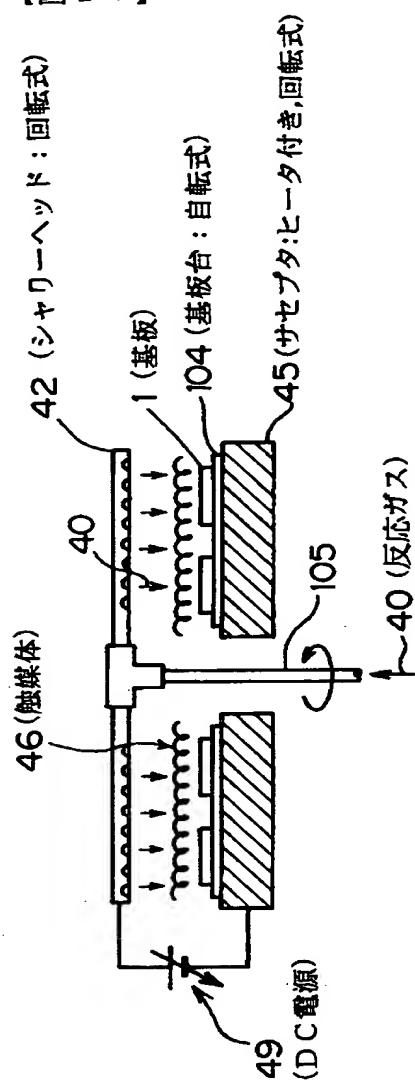
【図15】



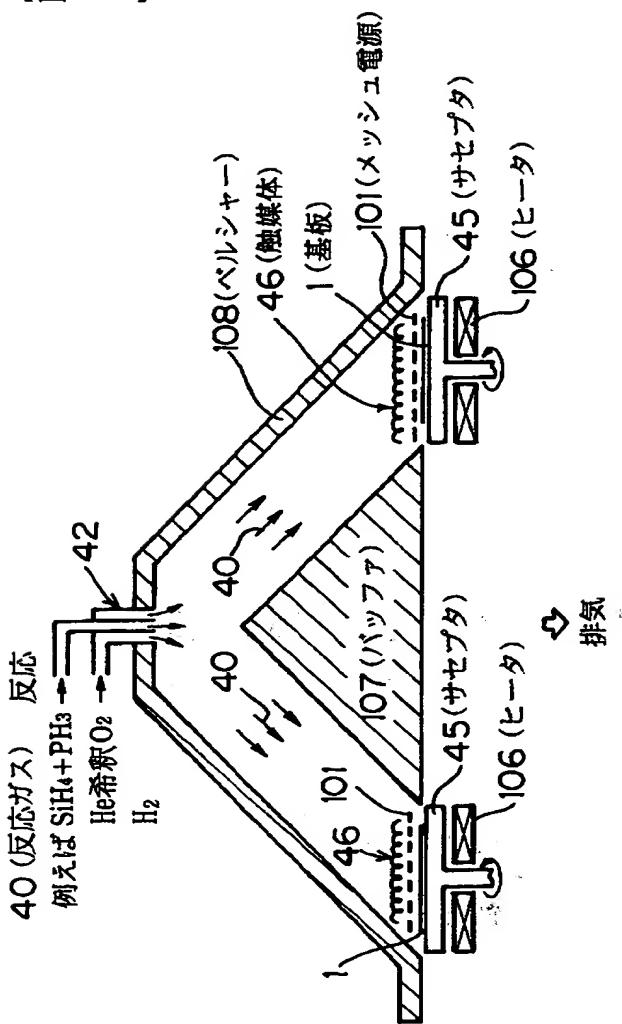
【図16】



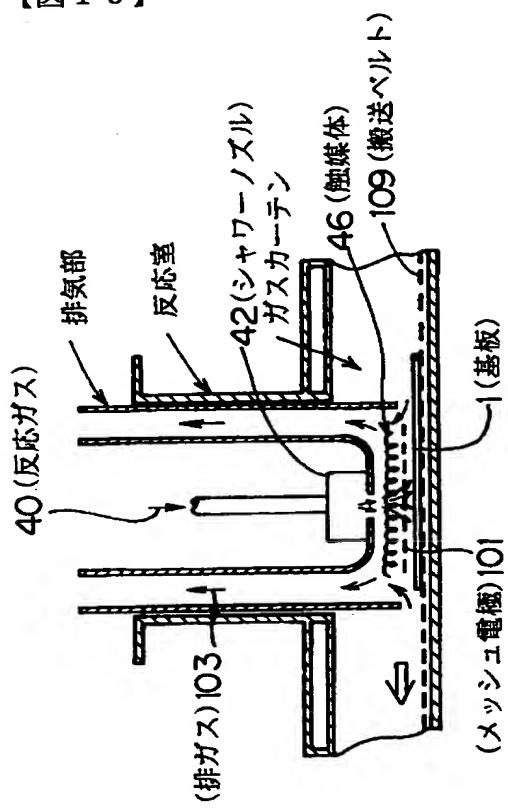
【図17】



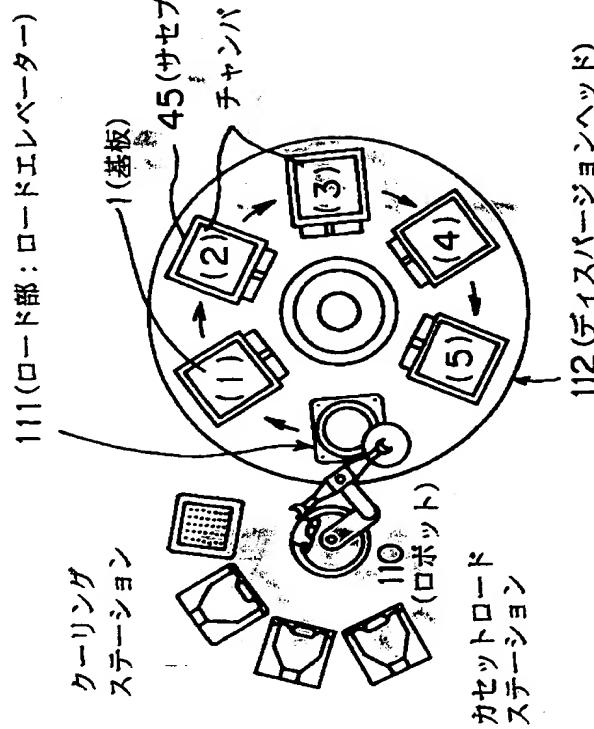
【図18】



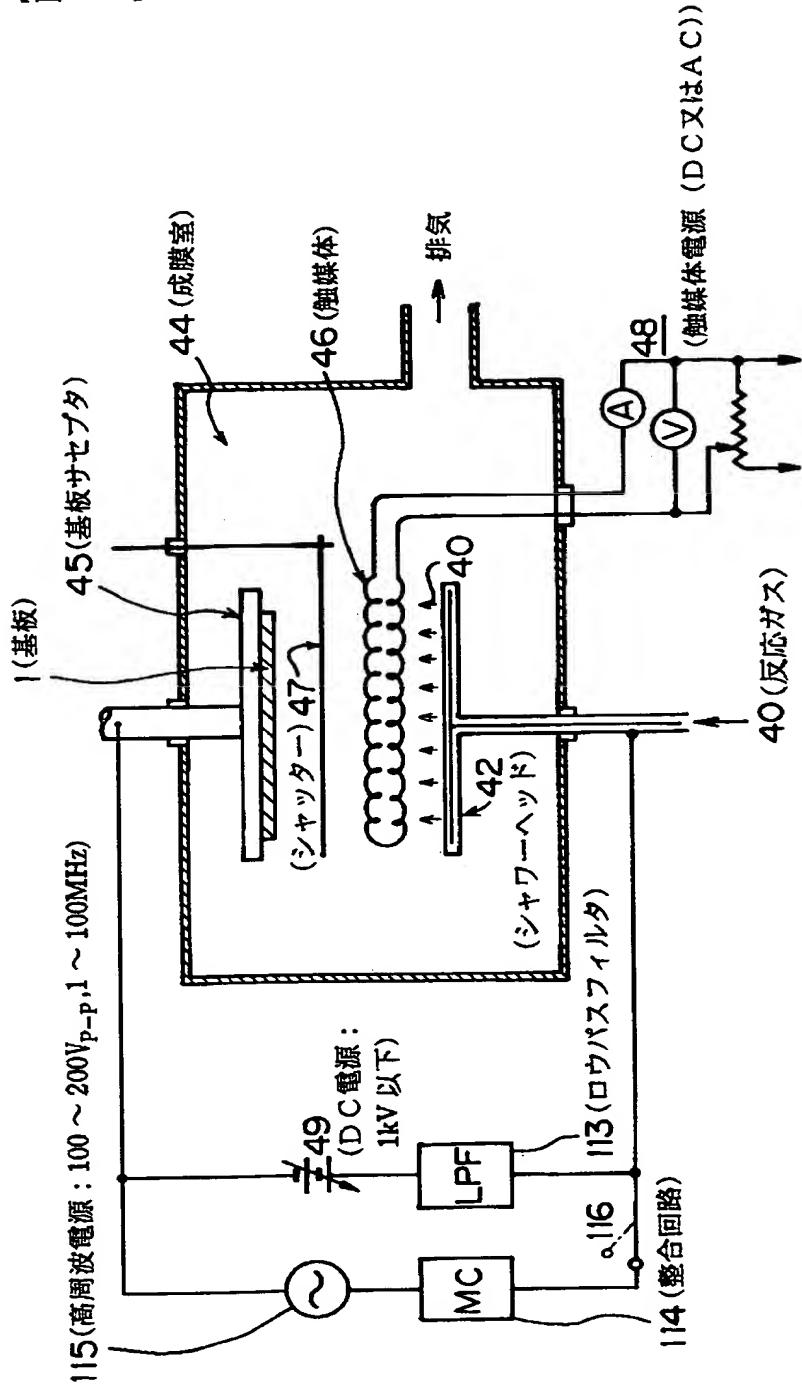
【図19】



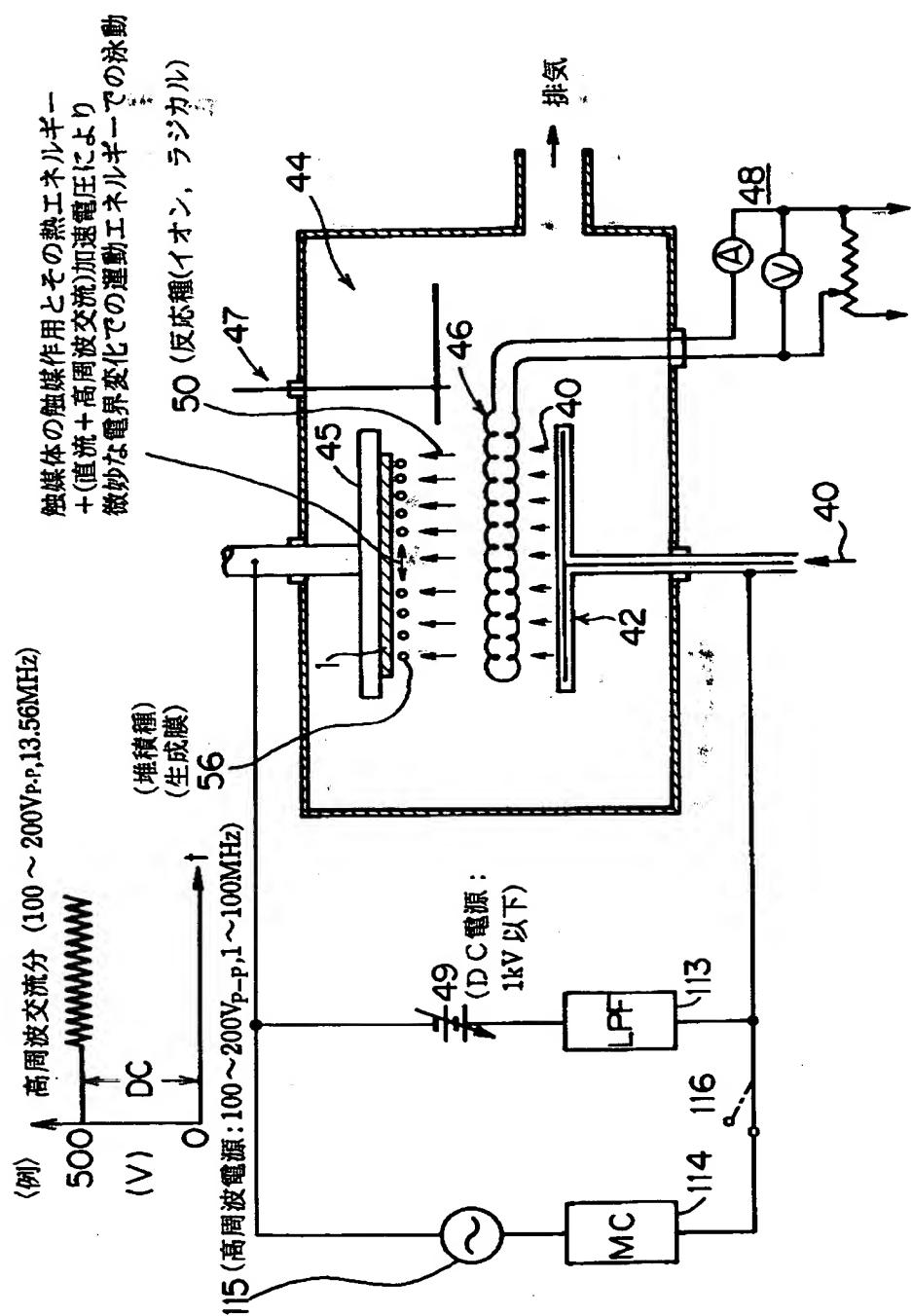
【図20】



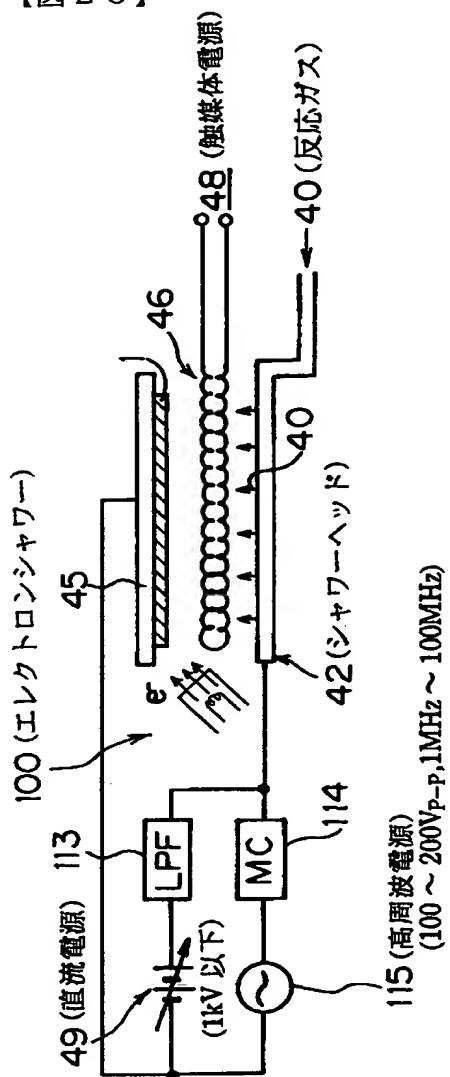
【図21】



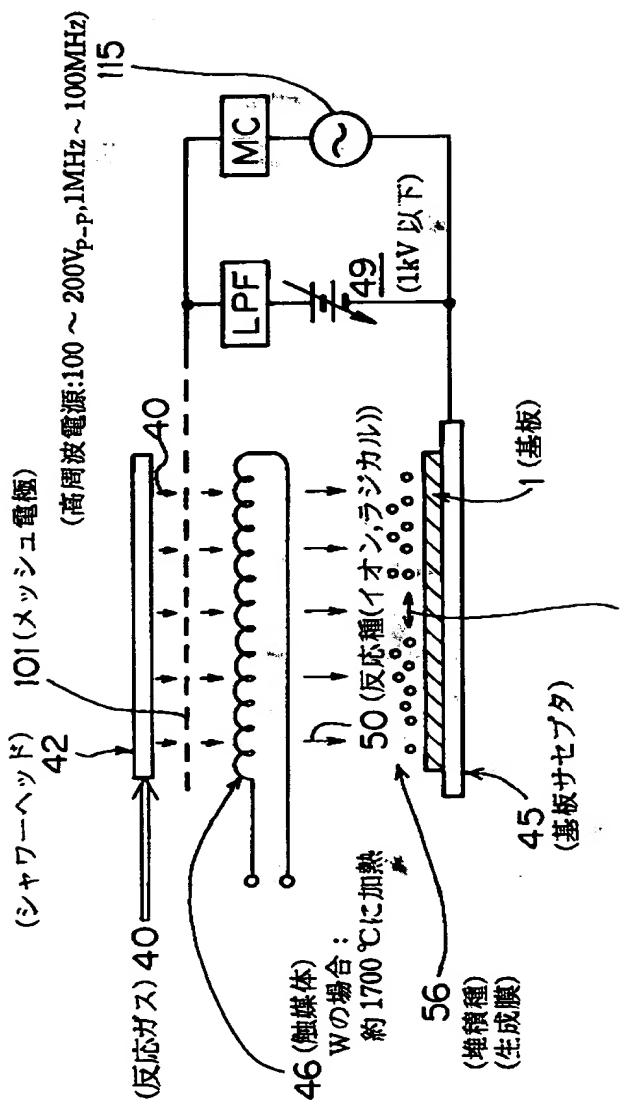
【図22】



【図23】

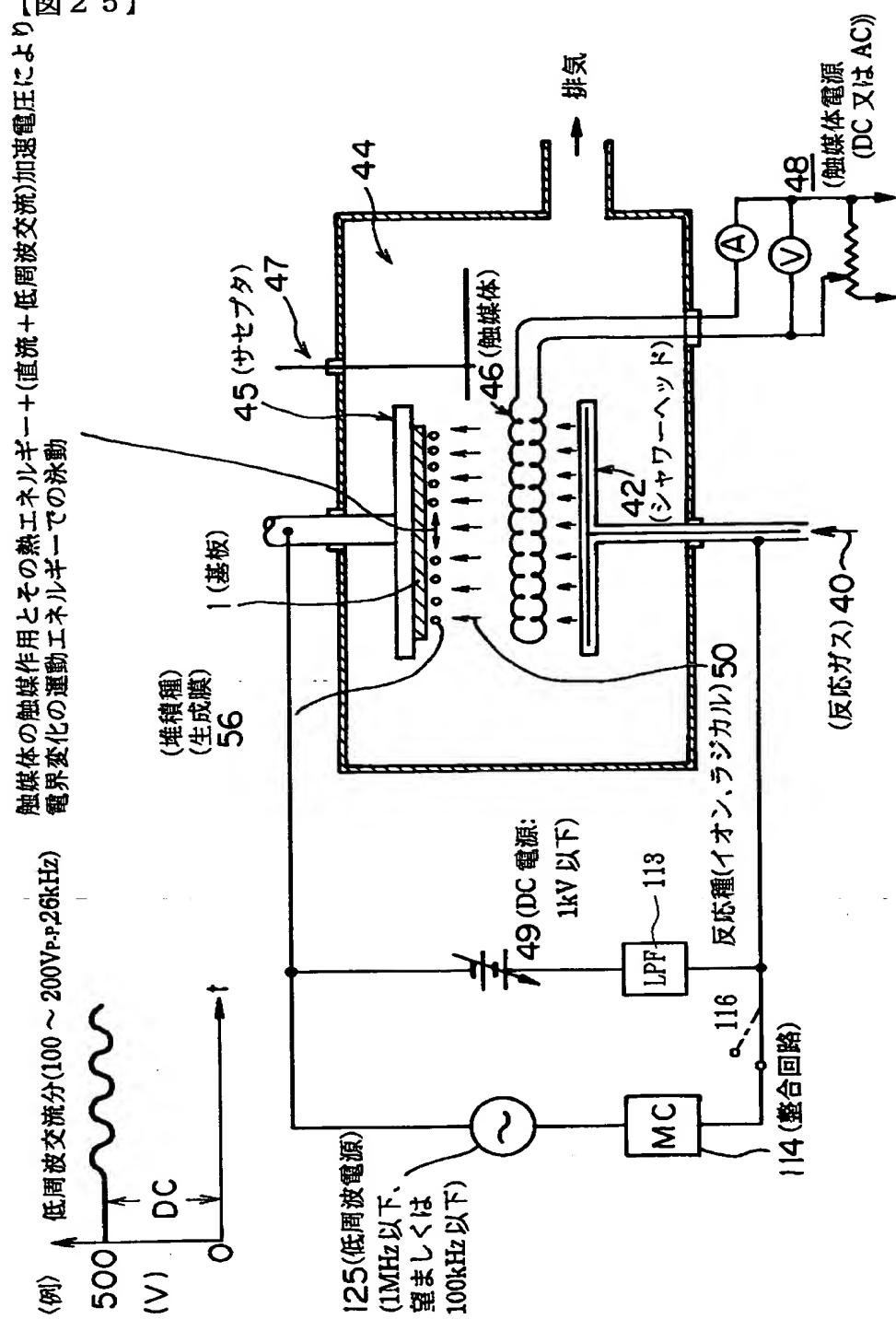


【図24】



触媒体の触媒作用とその熱エネルギー+(直流+高周波交流)加速電圧により
微妙な電界変化の運動エネルギーでの泳動

図25】



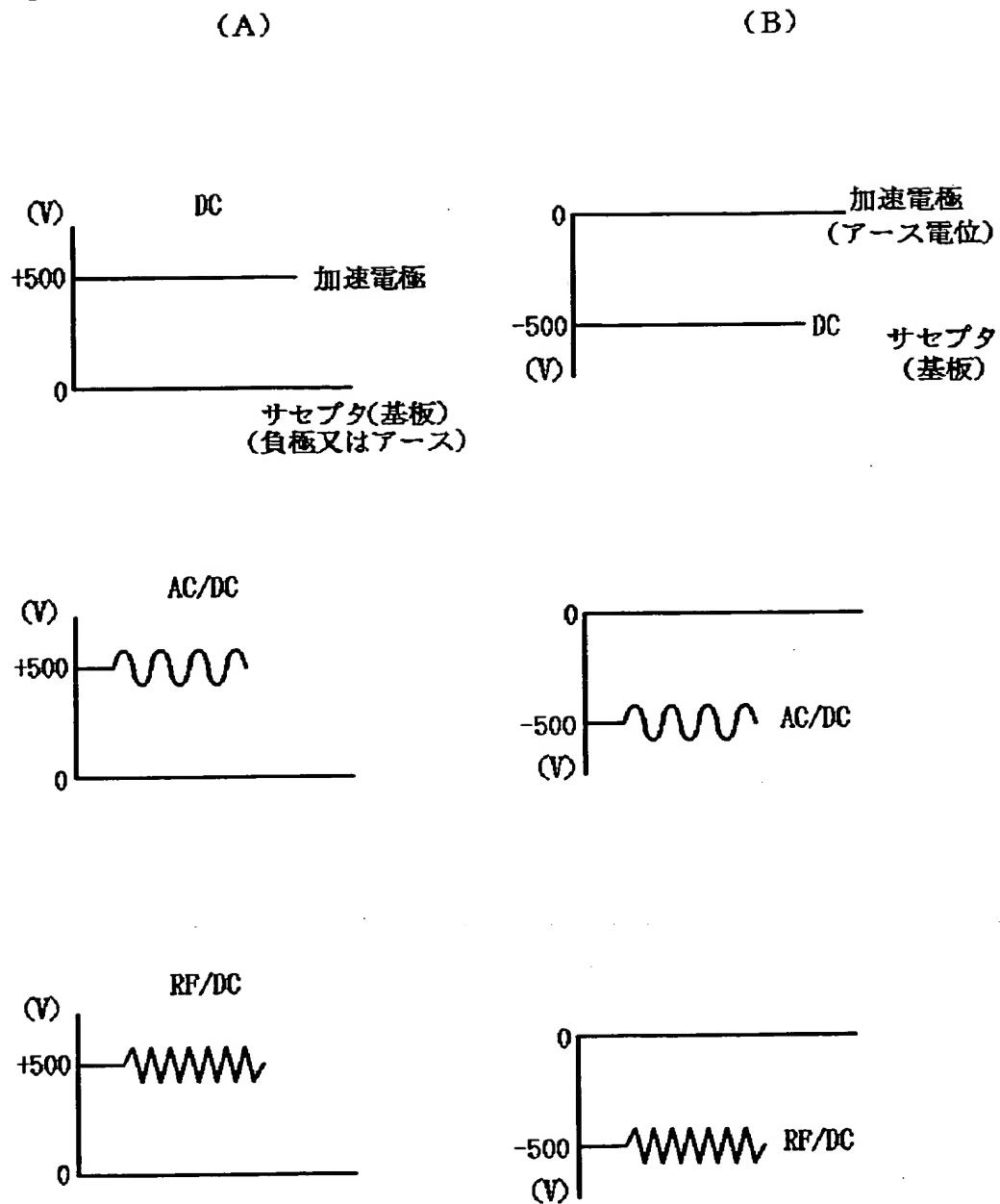
【図26】

原料ガスと生成膜の組み合わせ

| 生成膜 | 原料ガス |
|------------------------------------|--|
| ① Si 又は 多結晶 Si | SiH ₄ , SiHCl ₃ , SiH ₂ Cl ₂ , SiCl ₄ , Si ₂ H ₆ , |
| ② SiO ₂ | SiH ₄ , SiHCl ₂ , SiH ₂ Cl ₂ , SiCl ₄ , SiBr ₄ , SiI ₄ , SiF ₄ , Si(OC ₂ H ₅) ₄ , Si(OC ₂ H ₅) ₃ , (C ₂ H ₅)Si(OC ₂ H ₅) ₃ , C ₅ H ₁₁ Si(OC ₂ H ₅) ₃ , C ₆ H ₅ Si(OC ₂ H ₅) ₃ , (CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂ 及び O ₂ , NO, N ₂ O, NO ₂ , CO ₂ +H ₂ , H ₂ O, |
| ③ BPSG, BSG, PSG 又は AsSG | ②の原料ガスに下記のガスを混入。 PH ₃ , B ₂ H ₆ , AsH ₃ , PO(OCH ₃) ₃ , B(OCH ₃) ₃ , B(OC ₃ H ₇) ₃ 。 |
| ④ SiNx | SiH ₄ , SiH ₆ , SiHCl ₃ , SiH ₂ Cl ₂ , SiH ₃ Cl, SiCl ₄ , SiBr ₄ などに NH ₃ , N ₂ H ₄ , N ₂ を混入。 キャリアガスとしては、Ar, He等。 |
| ⑤ SiO _x N _y | ②, ④の原料ガスと同じ。 |
| ⑥ Al | AlCl ₃ , Al(CH ₃) ₃ (TMA), Al(C ₂ H ₅) ₃ (TEA), Al(OC ₃ H ₇) ₃ 。 還元ガスとして H ₂ 。 |
| ⑦ Al ₂ O _{3-x} | ⑥の原料ガスに、CO ₂ +H ₂ , O ₂ , H ₂ Oを加える。 |
| ⑧ In ₂ O ₃ | In(CH ₃) ₃ (TMI), In(C ₂ H ₅) ₃ (TEI) 及び O ₂ , H ₂ O, CO ₂ . |
| ⑨ 高融点金属 | フッ化物 (MoF ₆ , WF ₆), 塩化物 (MoCl ₅ , WCl ₆ , TaCl ₅ , TiCl ₄ , ZrCl ₄), 有機化合物 (Ta(OC ₂ H ₅) ₅ , (PtCl ₂) ₂ (CO) ₃ , W(CO) ₆ , Mo(CO) ₆). |
| ⑩ シリサイド | ⑨の原料ガスに SiH ₄ , Si ₂ H ₆ 等のシラン系ガスを混入。 |
| ⑪ TiN | TiCl ₄ +N ₂ (+NH ₃)。 |
| ⑫ TiON | TiCl ₄ +N ₂ (+NH ₃)に O ₂ , N ₂ Oを加える。 |
| ⑬ Cu | ヘキサフルオロアセチルアセトネイト銅 (Cu(HFA) ₂) 及び C(HFA) ₂ +H ₂ O キレート化合物の材料としては他に、 Cu(DPM) ₂ , Cu(AcAc) ₂ , Cu(FOD) ₂ , Cu(PPM) ₂ , Cu(HFA)TMVS。 |
| ⑭ Al-Si 又は Al-Si-Cu | ⑥の原料ガスに ① 又は ⑬ の原料ガスを加える。 |

* 上記において、H₂, H₂+Ar, H₂+Ne, H₂+He, H₂+Kr 等の、
H₂ガスをベースとした水素系キャリアガスに各原料ガスを添加。

【図27】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒CVD法の特長を生かしながら、反応種（イオン、ラジカルなど）の運動エネルギーを十二分にコントロールして、基板にダメージを与えることなしに生成膜の基板との密着性向上、生成膜密度の向上、生成速度の向上、生成膜平滑性の向上、ピアホールなどへの埋め込み性とステップカバレージの向上、基板温度の更なる低温化、生成膜のストレスコントロール等を可能とし、高品質膜を形成できる成膜方法と、この方法に用いる成膜装置を提供すること。

【解決手段】 水素系キャリアガスとシランガスなどの反応ガス40を加熱されたタンゲステンなどの触媒体46に接触させ、これによって生成した反応種にグロー放電開始電圧以下である1kV以下のDC電圧49又はこれにAC電圧又はRF電圧115を重畠した電圧を印加し、これによるDC又はAC/DC電界又はRF/DC電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板1上に多結晶シリコンなどの所定の膜を気相成長させる。

【選択図】 図2

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------|
| 特許出願の番号 | 平成11年 特許願 第151466号 |
| 受付番号 | 59900505861 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第五担当上席 0094 |
| 作成日 | 平成11年 6月 4日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076059

【住所又は居所】 東京都立川市柴崎町2-4-11 FINEビル

【氏名又は名称】 逢坂 宏

次頁無

出願人履歴情報

識別番号

[000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社